ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Многие даже хорошие учебники по общей и неорганической химии очень похожи друг на друга, так как оперируют одним и тем же набором теоретических представлений и экспериментальных фактов, значительная часть которых вошла в научный обиход много десятилетий или даже одно-два столетия тому назад. Предлагаемая вниманию российского читателя книга Н. Гринвуда и А. Эрншо не похожа ни на один из таких учебников. Отдавая должное исторически важным ранним этапам развития химии, авторы не просто доводят изложение предмета вплоть до сегодняшнего дня (вернее, почти до дня сдачи в печать второго издания своей книги), но уделяют открытиям и интересным экспериментам последнего времени особенно много внимания. Стремясь освободиться от сложившихся стереотипов, создающих впечатление статичности науки, и представить химию в ее развитии, авторы даже в названии книги открыто отказались от традиционного термина «неорганическая химия», полагая его устаревшим, и заменили его «химией элементов». Если вспомнить известную шутку о том, что неорганическая химия — это то, чем занимаются химики-неорганики, этот терминологический радикализм не покажется столь уж неуместным, тем более что занимаются они, как правило, именно химией элементов.

При создании своего труда авторы, помимо идеи непрерывного развития химии как науки и постоянной опоры на Периодическую систему элементов Д.И. Менделеева, руководствовались несколькими четко обозначенными в их предисловиях принципами. В кратком изложении они выглядят так:

— вынесение на первый план фактических сторон излагаемого предмета, а не покоящихся на этих основаниях теоретических концепций (впрочем, утверждение авторов об «эфемерности» любых теорий представляется излишне категоричным);

— сбалансированное включение в изложение химии элементов всех связанных с ней разделов из других областей химии (физической, аналитической, элементоорганической, химической технологии и т.п.) и даже глобальных проблем развития общества (так, в главе о водороде достаточно детально обсуждаются перспективы водородной энергетики);

— ориентация на разных читателей: на тех, кого больше привлекают логика и красота науки, и на тех, кто в первую очередь интересуется многообразными приложениями химии в современном мире. Здесь стоит отметить не имеющее прецедента обращение авторов в сотни химических фирм и включение полученной от них информации в текст соответствующих глав, что придает изложению особую привлекательность, хотя порой и не лишено легкого привкуса рекламы.

Читатель без труда обнаружит и те методические принципы, которыми руководствовались авторы, и скорее всего не сможет не согласиться с ними. Наиболее ценная методическая особенность книги — все реже встречающаяся теперь, но в полной мере присущая авторам почти по-юношески романтическая увлеченность химией (сами авторы предпочитают говорить об испытываемом ими волнении и очаровании), которая определяет весь стиль изложения и быстро «заражает» читающего. Естественно, что удовольствие, испытываемое при чтении книги всяким мало-мальски подготовленным читателем, положительно сказывается на эффективности усвоения материала.

Книга Гринвуда и Эрншо давно переведена на многие языки. Русское издание, конечно, запоздало. Однако в определенном смысле оно выходит как нельзя более своевременно — в момент

перехода российской высшей школы на двухуровневую систему бакалавр-магистр (или специалист). Большая часть переводчиков этой книги — преподаватели кафедры неорганической химии Московской государственной академии тонкой химической технологии (МИТХТ), которая одной из первых в России перешла на двухуровневую систему.

Приступая к переводу книги, издательство и коллектив переводчиков исходили из того, что она может служить почти идеальным учебным и справочным пособием для обучающихся в магистратуре и аспирантуре химических факультетов университетов и химических вузов. Книга содержит 31 главу; по сути каждая из них представляет собой исчерпывающую обзорную статью. Все они объединены общей идеей и снабжены в общей сложности несколькими тысячами ссылок на монографии, обзоры и оригинальные статьи. Это предоставляет студенту, аспиранту и преподавателю самые широкие и разнообразные возможности работы над материалом — от создания небольшого курса лекций, охватывающего по усмотрению преподавателя содержание всего нескольких глав, до составления обстоятельных обзоров литературы и курсовых работ с использованием приведенной в книге библиографии. Книга является прекрасной стартовой площадкой для перехода от изучения химии к самостоятельной творческой работе в науке.

Разумеется, круг возможных читателей этого учебника не ограничивается будущими магистрами, аспирантами и преподавателями высшей школы. Чтение учебника не предполагает очень серьезной предварительной физико-химической подготовки, поэтому отдельные главы с интересом и большой пользой для себя прочтут продвинутый школьник, хорошо успевающий студент-химик младших курсов, не чувствующий себя вполне удовлетворенным предлагаемым ему обязательным учебным материалом школьный преподаватель. Много интересного найдет в книге молодой (да и не только молодой!) ученый. По названным причинам книга будет выглядеть вполне уместно в фондах почти любой библиотеки — от школьной и районной до библиотеки академического института.

Перевод выполнен В.А. Михайловым (предисловия, гл. 1–3, 31), Е.В. Савинкиной (гл. 4–7, 28, 29, приложения), Ю.И. Азимовой (гл. 8), Е.Э. Григорьевой (гл. 9, 10), Н.М. Логачевой (гл. 11–13), Л.Ю. Аликберовой (гл. 14–18), Н.С. Рукк (гл. 19–22, 30), М.Ф. Рукк (гл. 23–25), С.М. Пестовым (гл. 26, 27).

В.А. Михайлов

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Появившись впервые в 1984 г., эта книга быстро зарекомендовала себя как один из лучших учебников и полезный справочник. Она была одобрена и студентами, и преподавателями и уже переведена на несколько языков в Европе и Азии. Было ясно, что новые подходы, положенные в ее основу (см. предисловие к первому изданию), высоко оцениваются научной и педагогической общественностью, и нам неоднократно и настойчиво предлагали выпустить второе издание книги. В соответствии с этими пожеланиями мы полностью пересмотрели и сделали более современным текст и добавили более 2000 новых ссылок на работы, появившиеся после выхода в свет первого издания. В связи с последними достижениями химии элементов в текст внесены бесчисленные изменения и дополнения, затронувшие фактически каждую страницу. В то же время при тщательном редактировании книги мы постарались сохранить все ее особенности, сделавшие первое издание столь привлекательным для читателей.

Основной план книги остался неизменным, лишь раздел о химии металлоорганических соединений был изъят из главы 8 («Углерод») и включен вместе с кратким изложением других аспектов координационной химии в переработанную главу 19. Однако химия даже самых простых с точки зрения химика элементов за последние годы существенно обогатилась, а иногда даже претерпела драматические изменения. Так, современную сложную химию щелочных металлов нельзя было даже представить десять иди двадцать лет тому назад; например, для лития в настоящее время известно по меньшей мере 20 способов координации с координационными числами от 1 до 12. Известны соединения с *анионами* щелочных металлов и даже электриды. Аналогичным образом в химии металлоорганических соединений все больший интерес вызывают тяжелые элементы группы магния, особенно их соединения с крупными лигандами. Продолжает удивлять химиков бор, химия кластеров на его основе постоянно развивается и расширяется, так же как химия соединений, содержащих связь сера—азот, химия гетерополикислот, бионеорганическая химия многих элементов, химия соединений лантанидов в низких степенях окисления и т.д. Подобное утверждение верно для материала практически всех остальных глав вплоть до синтеза и определения свойств самого тяжелого из трансактинидных элементов с $Z = 112$. Здесь уместно напомнить, что в настоящее время известно на 49 элементов больше, чем знал Менделеев (63 элемента), когда создавал свою периодическую систему элементов.

О быстром прогрессе химии элементов за последние 15 лет свидетельствуют также несколько совершенно новых разделов, посвященных не существовавшим ранее совершенно неожиданным областям химии. К ним относятся а) координационные соединения дигапто-диводорода, б) фуллерены и их многочисленные производные, в) меткары и г) высокотемпературные оксидные сверхпроводники.

Мы надеемся, что новое издание «Химии элементов» окажется столь же полезным для его читателей, как и предыдущее, и они испытают то же волнение и очарование, которые вызывает у нас эта развивающаяся на наших глазах область науки. Мы должны также поблагодарить наших многочисленных корреспондентов, сообщавших нам о своих работах, и Школу химии университета города Лидс, создавшую нам благоприятные условия для работы над книгой.

Н.Н. Гринвуд
А. Эрншо
Август, 1997

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

1 Происхождение элементов. Изотопы и атомные массы

1.1. Введение

Эта книга посвящена химии элементов. В настоящее время известно 112 элементов, хотя не все из них встречаются в природе. Из 92 элементов от водорода до урана все, за исключением технеция и прометия, найдены на Земле, технеций обнаружен на некоторых звездах. Еще 20 элементов были добавлены искусственным ядерным синтезом в лабораториях. Почему в природе существуют только 90 элементов? Чем обусловлены наблюдаемые распространенности элементов и относительные содержания каждого изотопа в природной смеси? Конечно, мы должны также ответить на вопрос, в какой степени изотопный состав элементов подвержен изменениям в природе, имея в виду, что его изменения ведут к непостоянству атомных масс и, возможно, даже ставят под сомнение классические способы определения химического состава и строения веществ посредством химического анализа.

Теорий много, и всегда важно четко различать экспериментальные данные, модели, полезные для планирования последующих экспериментов, и принятые в данное время теории, цель которых — интерпретация известных фактов. «Пробная», т.е. неокончательная природа нашего знания, вероятно, нигде не проявляется с большей очевидностью, чем в вопросах о происхождении химических элементов и их современном изотопном составе, которые рассматриваются в нескольких первых разделах этой главы. Это и неудивительно, так как прогресс в этой огромной области знания стал возможен лишь в последние десятилетия благодаря новым открытиям в ядерной физике, астрофизике, теории относительности и квантовой теории.

1.2. Происхождение Вселенной

В настоящее время большинство ученых объясняют происхождение и эволюцию Вселенной к ее современному виду теорией Большого Взрыва [1]. Эта теория предполагает, что вся материя Вселенной некогда была сосредоточена в первичном ядре с огромными плотностью ($\sim 10^{96}$ г·см$^{-3}$) и температурой ($\sim 10^{32}$ K), которое по некоторым причинам взорвалось и распространило излучение и материю по всему пространству. По мере расширения Вселенная охлаждалась; это позволило постепенно дифференцироваться четырем основным типам взаимодействия и привело к образованию частиц различных типов. Наука ничего не может сказать об условиях, существовавших до достижения времени Планка t_P [$(Gh/c^5)^{1/2} = 1{,}33 \cdot 10^{-43}$ с], когда гравитационные и электромагнитные, а также сильные и слабые ядерные взаимодействия были недифференцированы и равносильны. Через 10^{-43} с после Большого Взрыва ($T = 10^{31}$ K) гравитация выделилась как отдельная сила, а через 10^{-35} с (10^{28} K) сильные ядерные взаимодействия отделились от все еще неразделенных сил электромагнитного и слабого ядерного взаимодействия. Речь здесь идет о невообразимо малых временах и высоких температурах: так, например, фотону, движущемуся со скоростью света, нужно 10^{-24} с, чтобы преодолеть расстояние, равное диаметру атомного ядра. Через 10^{-10} с после Большого Взрыва температура, согласно расчетам, понизилась до 10^{15} K, что позволило дифференцироваться электромагнитным и слабым взаимодействиям. К моменту $6 \cdot 10^{-6}$ с ($1{,}4 \cdot 10^{12}$ K) из кварков образовались протоны и нейтроны, затем стабилизировались электроны. Через одну секунду от момента Взрыва, после периода аннигиляции

частиц и античастиц и образования электромагнитных фотонов Вселенная уже была населена частицами, названия которых хорошо знакомы всем химикам — протонами, нейтронами и электронами.

Вскоре после этого сильные ядерные взаимодействия вызвали соединение большого числа протонов и нейтронов в ядра дейтерия (p + n), а затем и гелия (2p + 2n). *Так начался процесс возникновения элементов.* В течение этого маленького отрезка космической истории, приходящегося на 10–500 с после Взрыва, вся Вселенная представляла собой как бы огромный гомогенный термоядерный реактор, превращающий водород в гелий. До этого ядра гелия не могли существовать — температура была настолько высокой, что мощное излучение немедленно превратило бы их снова в протоны и нейтроны. В дальнейшем вследствие продолжающегося расширения Вселенной плотность частиц стала слишком низкой для реализации этих хотя и сильных, но короткодействующих взаимодействий. Вычисления, таким образом, показывают, что в течение примерно 8 минут около четверти массы Вселенной превратилось в ядра гелия, а около трех четвертей осталось в виде водорода. Одновременно около $10^{-3}\%$ ее массы превратилось в ядра дейтерия и около $10^{-6}\%$ — в ядра лития. Эти выводы космологической теории Большого Взрыва подтверждаются экспериментальными наблюдениями. Повсюду во Вселенной — и в самых старых звездах нашей Галактики, и в молодых звездах удаленных от нас галактик — распространенность гелия близка к 25%. Еще более удивительно, что предсказанная концентрация дейтерия была обнаружена в межзвездных облаках. Кроме того, как станет понятно далее, на звездах ядра дейтерия разрушаются сразу же после их образования, и вблизи них не создается заметной равновесной концентрации ядер дейтерия из-за высокой температуры звездного окружения. Единственным источником дейтерия во Вселенной предстает, таким образом, Большой Взрыв. Никакая другая космологическая теория не может в настоящее время объяснить наблюдаемое соотношение H : He : D.

Две другие характеристики Вселенной также легко объясняются теорией Большого Взрыва. Во-первых, как было обнаружено Э. Хабблом в 1929 г., свет, получаемый Землей от далеких галактик, всегда тем более смещен к красному концу спектра, чем больше расстояние до его источника. Это означает, что Вселенная все еще расширяется, и обратная экстраполяция во времени после некоторых допущений показывает, что Большой Взрыв произошел около 15 млрд лет тому назад. Независимые оценки возраста Вселенной, выполненные другими способами, неизменно приводят к близкому результату. Во-вторых, теория убедительно объясняет (скорее даже предсказывает) существование всемирного изотропного космического излучения со спектром черного тела. Это излучение (соответствующее по последним измерениям температуре $2{,}735 \pm 0{,}06$ K) было открыто в 1965 г. А. Пензиасом и Р. Вильсоном [2] и рассматривается как затухающий реликт Большого Взрыва. Ни одна из других предложенных к настоящему времени космологических теорий не может объяснить все эти разнообразные наблюдения.

1.3. Распространенность элементов во Вселенной

Информация о распространенности по крайней мере некоторых элементов на Солнце, звездах, в газовых туманностях и в межзвездном пространстве была получена при детальном спектроскопическом анализе в различных диапазонах электромагнитного спектра. Эти данные дополняются прямым анализом образцов земных пород и метеоритов, а в последние годы все в большей степени и образцов вещества комет, лунных пород и проб, взятых с поверхности других планет Солнечной системы и их спутников. Результаты свидетельствуют о сильной дифференциации вещества в Солнечной системе и некоторых звездах, но картина в целом удивляет однородностью состава. Водород — наиболее распространенный элемент во Вселенной, на его долю приходится 88,6% всех атомов (или ядер). Гелия примерно в 8 раз меньше (11,3%), и на эти два элемента вместе приходится 99,9% всех атомов и около 99% массы Вселенной. Ядерный синтез более тяжелых элементов из водорода и гелия прошел, таким образом, в малой степени.

Имеются различные оценки распространенности элементов во Вселенной, и хотя они иногда различаются в деталях для отдельных элементов, эти расхождения редко превышают коэффициент 3 ($10^{0,5}$) на шкале, охватывающей 12 порядков. Соответствующие данные представлены на рис. 1.1. На нем хорошо видны некоторые особенности, которые должны быть объяснены любой удовлетворительной теорией происхождения элементов. К этим особенностям относятся, например, следующие:

1) распространенность элементов с ростом атомного массового числа A уменьшается экспоненциально до $A \approx 100$ (т.е. $Z \approx 42$);

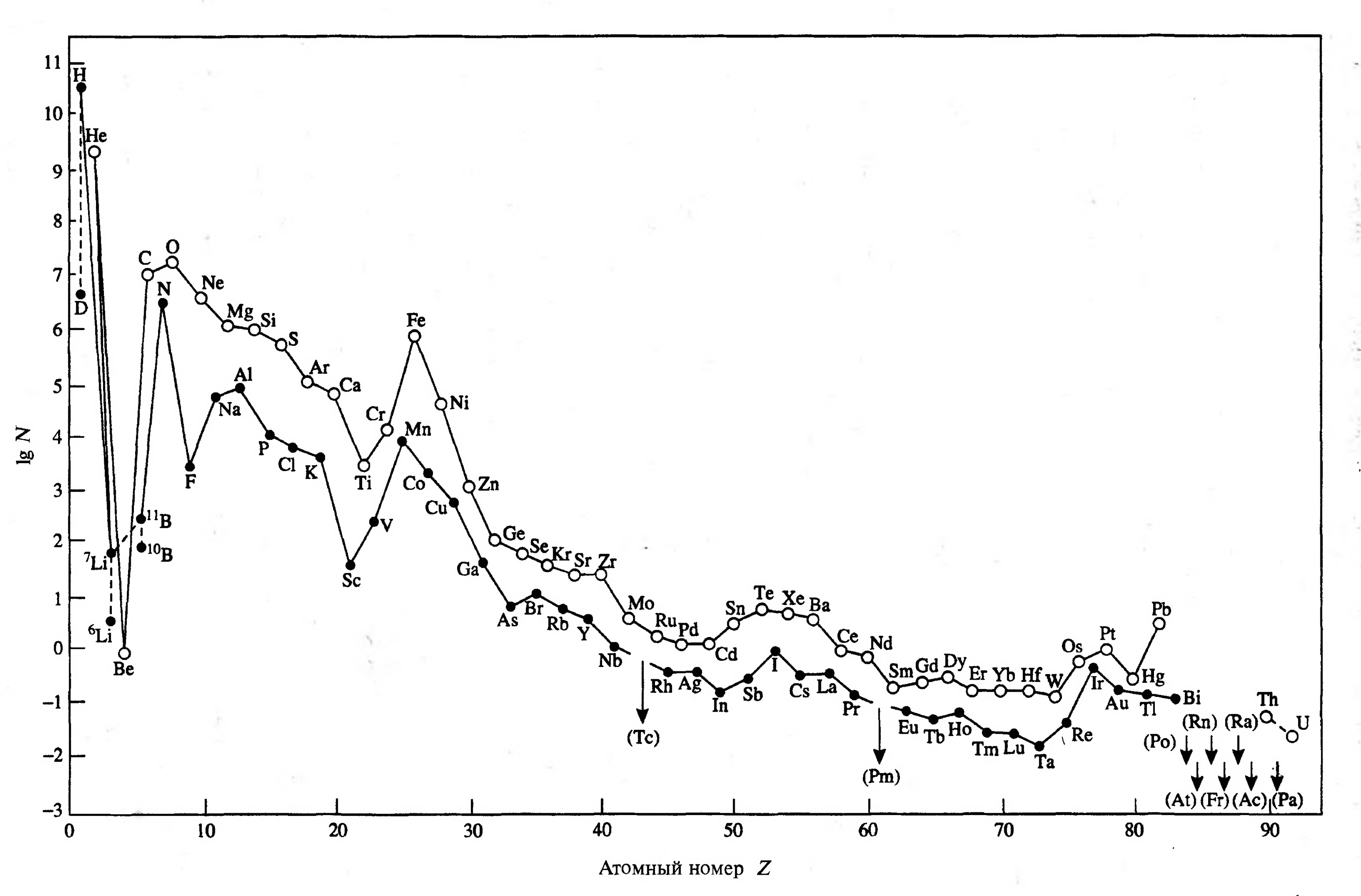


Рис. 1.1. Распространенность элементов во Вселенной как функция атомного номера *Z*. Распространенность выражена как число атомов на 10^6 атомов Si и отложена в логарифмической шкале [A.G.W. Cameron, Space Sci. Rev., **15**, 121–146 (1973)], учтены также некоторые более новые данные)

после этого уменьшение замедляется и временами маскируется локальными флуктуациями;

2) в интервале Z от 23 до 28 присутствует явно выраженный пик, охватывающий V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; максимум этого пика приходится на Fe, распространенность которого примерно в 10^3 раз превышает значение, ожидаемое из общего хода кривой;
3) дейтерий (D), Li, Be и B — более редкие элементы по сравнению с соседними H, He, C и N;
4) среди более легких ядер (вплоть до Sc, $Z=21$) те из них, массы которых кратны 4, более распространены по сравнению с их соседями, например ^{16}O, ^{20}Ne, ^{24}Mg, ^{28}Si, ^{32}S, ^{36}Ar и ^{40}Ca (правило Г. Оддо, 1914);
5) атомы с четными A более распространены по сравнению с атомами с нечетными A (на рис. 1.1 это проявляется в виде смещения вверх кривой для четных Z, исключением является лишь бериллий с устойчивым изотопом $^9_4$Be и несуществующим $^8_4$Be).

Еще две особенности становятся заметными, если рассмотреть график зависимости распространенности элементов от A, а не от Z:

6) атомы тяжелых элементов, как правило, обогащены нейтронами, тяжелые обогащенные протонами нуклиды редки;
7) двойные максимумы распространенности наблюдаются при $A=80$, 90; $A=130$, 138; $A=196$, 208 (см. рис. 1.5, с. 19).

Необходимо также объяснить существование в природе естественных радиоактивных элементов, периоды полураспада которых (или периоды полураспада их предшественников) существенно меньше, чем предполагаемый возраст Вселенной.

В результате широких исследований, выполненных в течение последних 40 лет, стало возможным дать детальное и убедительное объяснение изложенных выше экспериментальных данных. Историческая последовательность достижений, приведших к современному уровню понимания проблемы происхождения элементов, коротко представлена в дополнении 1.1. Поскольку эта проблема тесно

Дополнение 1.1. Происхождение элементов — исторические вехи

1890-е гг.	Первые систематические исследования распространенности элементов на Земле	Ф. Кларк, Г. Вашингтон и др.
1905	Специальная теория относительности: $E=mc^2$	А. Эйнштейн
1911	Ядерная модель атома	Э. Резерфорд
1913	Открытие изотопов у стабильного элемента (Ne)	Дж. Томсон
1919	Первая ядерная реакция $^{14}_{7}$N(α,p)$^{17}_{8}$O	Э. Резерфорд
1925–1928	Первые спектроскопические данные о распространенности элементов на звездах	С. Пэйн; Г. Ресселл
1929	Первая публикация о звездном нуклеосинтезе при слиянии протонов с образованием гелия и более тяжелых нуклидов	Р. Аткинсон и Ф. Хутерменс
1937	«Отсутствующий» элемент с $Z=43$ (технеций) синтезирован по реакции $^{99}_{42}$Mo(d,n)$^{99}_{43}$Tc	К. Перье и Э. Сегре
1938	Двумя учеными независимо предложен каталитический CNO-процесс, облегчающий ядерный синтез в звездах	Х. Бете, К. фон Вайцзеккер
1938	Открыт процесс деления урана	О. Хан и Ф. Штрассман
1940	Синтез первого трансуранового элемента $^{239}_{93}$Np	Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон
1947	Среди продуктов деления урана открыт последний «отсутствующий» элемент с $Z=61$ (Pm)	Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориелл
1948	В теорию расширяющейся после Большого Взрыва Вселенной включена теория (неверная) нуклеогенезиса	Р. Альфер, Х. Бете и Г. Гамов
1952–1954	Нуклеогенезис дополнен процессом горения гелия	Э. Салпетер, Ф. Хойл
1954	Перечень протекающих в звездах реакций дополнен медленным поглощением нейтронов	А. Камерон
1955–1957	Создана исчерпывающая теория звездного синтеза всех элементов и их космической распространенности	Э. Бербидж, Дж. Бербидж, У. Фаулер, Ф. Хойл
1965	Открыто реликтовое изучение 2,7 К	А. Пензиас и Р. Вильсон

связана с теориями эволюции звезд, в следующем разделе коротко описаны различные типы звезд, а затем мы перейдем к обсуждению различных процессов синтеза химических элементов.

1.4. Эволюция звезд и их спектральные классы [3, 4]

В общих чертах эволюцию звезд можно представить следующим образом. Первая стадия — формирование звезды за счет аккреции, т.е. обусловленного силами гравитации падения вещества исходного холодного водородно-гелиевого облака на первоначально образовавшееся в нем ядро. Для звезды с размерами и средней плотностью Солнца (масса $1{,}991 \cdot 10^{30}$ кг $= 1M_{\odot}$) данная стадия может занять около 20 лет. Это гравитационное сжатие сопровождается выделением тепла, часть которого теряется в виде излучения, однако продолжающееся сжатие приводит к росту температуры, до тех пор пока в центральной части звезды (ядре) при $\sim 10^7$ K не начинаются ядерные реакции. Энергия этих реакций компенсирует радиационные потери, вследствие чего устанавливается состояние временного равновесия или стационарное состояние.

Когда ~10% водорода в ядре звезды уже истрачено на ядерные реакции, возобновляется процесс гравитационного сжатия и роста температуры. При $\sim 2 \cdot 10^8$ K начинается выгорание гелия за счет реакций ядерного слияния. Далее следуют истощение запаса гелия и сжатие с ростом температуры до $\sim 10^9$ K, когда становятся возможными ядерные реакции с участием более тяжелых ядер ($Z = 8$–22). Продолжительность этих процессов сильно зависит от массы звезды. Она может составить 10^{12} лет для звезды с массой $0{,}2\ M_{\odot}$, 10^{10} лет для одной солнечной массы, 10^7 лет для массы $10\ M_{\odot}$ и всего $8 \cdot 10^4$ лет для звезды с массой $50\ M_{\odot}$, т.е. чем массивнее звезда, тем быстрее она расходует свое ядерное топливо. Дальнейшие катастрофические изменения приводят к выбросу значительной части звездного вещества в окружающее пространство, где оно вместе с водородом и гелием вовлекается в формирование следующего поколения звезд. Следует, однако, заметить, что, поскольку максимум кривой энергии связи в ядре приходится на железо, в экзотермических процессах рассмотренного типа, протекающих самопроизвольно при достаточном повышении температуры, возникают только элементы легче железа ($Z = 26$). Для образования элементов тяжелее железа требуется уже подвод энергии.

Доказательства, на которых основывается обсуждаемая теория эволюции звезд, почерпнуты не только из совокупности известных ядерных реакций и релятивистского принципа эквивалентности массы и энергии. Важнейшее значение имеет спектроскопическое изучение света, поступающего к нам от звезд. Спектральная классификация звезд — это краеугольный камень современной экспериментальной астрофизики. Спектроскопический анализ звездного света дает ценную информацию о химическом составе звезд, позволяя не только идентифицировать присутствующие там элементы, но и оценить их относительные концентрации. Кроме того, обусловленное эффектом Доплера «красное смещение» спектральных линий может быть использовано для оценки относительных движений звезд и их удаленности от Земли. Более тонкие измерения позволяют определить температуру поверхности звезд по спектральным характеристикам их теплового излучения: чем выше температура, тем короче длина волны в максимуме эмиссии. Поэтому более холодные звезды кажутся нам красными, а более горячие звезды по мере роста температуры — соответственно желтыми, белыми и голубыми. Различия в цвете звезд, как показано в табл. 1.1, связаны также с различиями в их химическом составе.

Если спектральные классы звезд (или их температуры) отложить в зависимости от звездной величины (или светимости), на диаграмме выявится несколько предпочтительных областей, в которые попадает большинство звезд. Такие диаграммы были впервые построены независимо друг от друга Э. Герцшпрунгом в 1905–1907 гг. и Г. Ресселлом в 1913 г. и теперь называются диаграммами Герцшпрунга–Ресселла (рис. 1.2). Более 90% всех звезд располагаются вдоль широкой полосы, называемой главной последовательностью. Она охватывает все спектральные классы и весь интервал изменения звездных величин от больших и горячих звезд класса O с большой массой в верхней части диаграммы до маленьких плотных, красноватых звезд класса M в ее нижней части. Определения «большой» и «маленький» имеют здесь лишь относительное значение, так как все звезды вдоль главной последовательности классифицируются как карлики.

Следующая наиболее многочисленная группа звезд расположена выше и правее главной последовательности. Звезды этой группы называются красными гигантами. Например, Капелла и

Таблица 1.1. Спектральные классы звезд

Класс[a]	Цвет	Температура поверхности, К	Спектральная характеристика	Примеры
O	Голубой	> 25 000	Линии ионизированного He и других элементов; слабые линии H	10 в созвездии Ящерицы
B	Голубовато-белый	11 000–25 000	Преобладают H и He	Ригель, Спика,
A	Белый	7500–11 000	Очень сильные линии H	Сириус, Вега
F	Желтовато-белый	6000–7000	Линии H слабее; становятся хорошо заметными линии ионизированных металлов	Канопус, Процион
G	Желтый	5000–6000	Преобладают линии ионизированных и нейтральных металлов (особенно Ca)	Солнце, Капелла
K	Оранжевый	3500–5000	Линии нейтральных металлов и полосатые спектры простых радикалов (например, CN, OH, CH)	Арктур, Альдебаран
M	Красный	2000–3500	Преобладают полосатые спектры простых молекул (например, TiO)	Бетельгейзе, Антарес

[a] Существует дальнейшее деление каждого класса на 10 подклассов, например ...F8, F9, G0, G1, G2,... Солнце (температура поверхности 5780 К) относится к подклассу G2. Последовательность букв, обозначающих классы звезд, сложилась исторически и, возможно, ее легче всего запомнить с помощью мнемонической фразы «Oh Be A Fine Girl (Guy), Kiss Me».

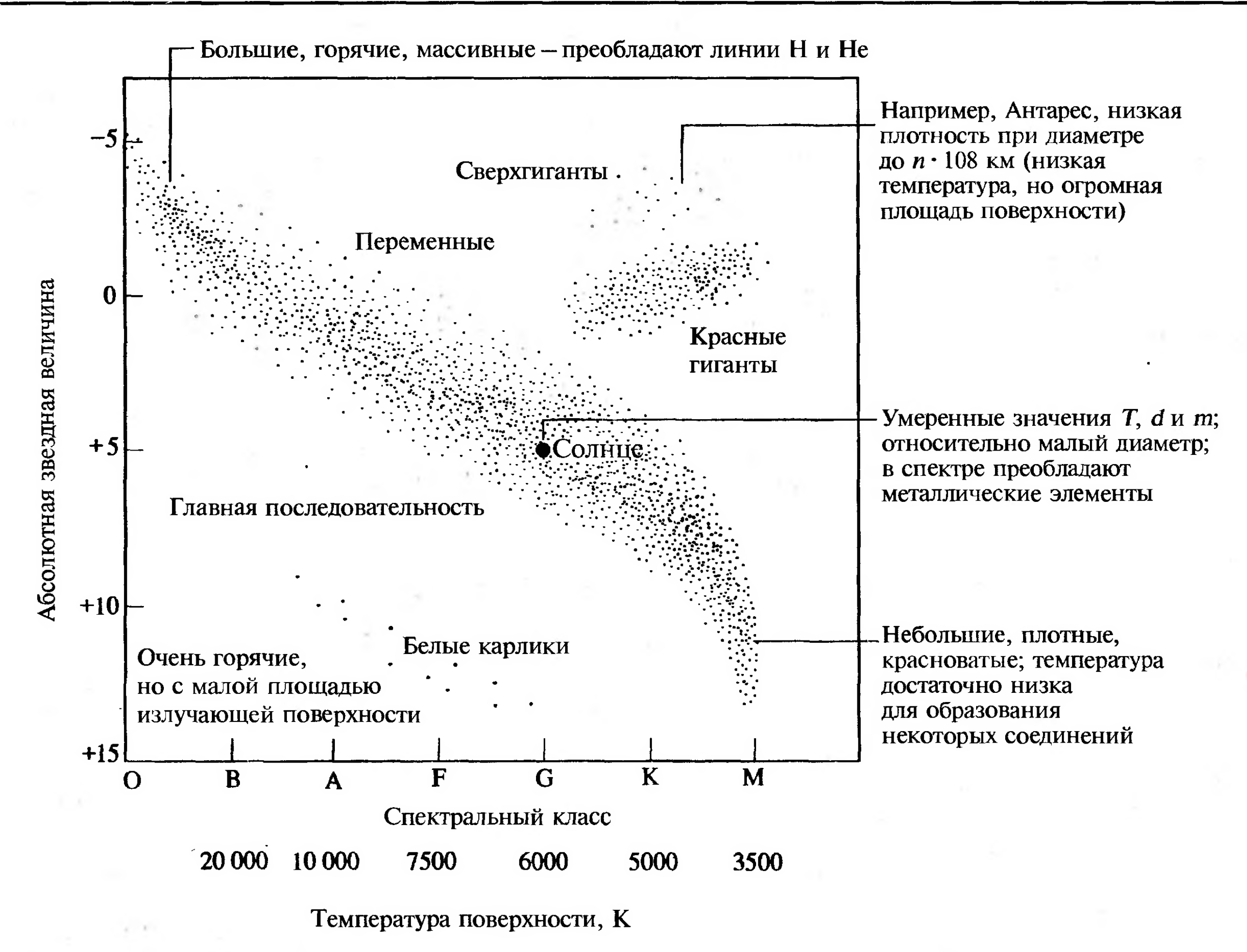


Рис. 1.2. Диаграмма Герцшпрунга–Ресселла для звезд с известной светимостью и спектральным классом

Солнце относятся к классу G, но Капелла в 100 раз ярче Солнца. Так как обе звезды имеют одинаковую температуру, следует заключить, что излучающая поверхность Капеллы в 100 раз, а радиус в 10 раз больше, чем у Солнца. Выше красных гигантов расположены супергиганты, подобные Антаресу (рис. 1.3), температура поверхности которого вдвое ниже, чем у Солнца, но яркость в 10 000 раз больше; отсюда мы заключаем, что его радиус в 100 раз превышает радиус Солнца. Нижний левый угол диаграммы, напротив, населен относительно горячими звездами с низкой яркостью, что указывает на их небольшие размеры. Это — белые карлики, подобные Сириусу B, имеющему массу Солнца при размерах Земли и плотности, достигающей $\sim 5 \cdot 10^4$ г/см$^{-3}$.

Теперь можно связать описание типов звезд с предстоящим в следующем разделе обсуждением термоядерных процессов и синтеза элементов. Когда протозвезда начинает за счет гравитационного сжатия формироваться из межзвездного облака, состоящего из водорода и гелия, ее температура возрастает, пока не достигает такого значения, при котором в ее центральной части сможет поддерживаться реакция протонного горения (с. 17). На этой стадии звезда с массой, приблизительно равной массе Солнца, попадает в главную последовательность, где проводит, возможно, 90% своей жизни, понемногу теряя массу, но генерируя колоссальные количества энергии. Последующее истощение водорода в ядре звезды (но не в ее внешних слоях) приводит к дальнейшему сжатию и формированию ядра, в котором начинается реакция горения гелия. При этом бóльшая часть оставшегося водорода выталкивается в протяженную и разреженную внешнюю оболочку — звезда становится красным гигантом, так как ее огромная излучающая поверхность не может более поддерживаться при столь же высокой температуре, что и ранее, несмотря на более высокую температуру ядра. Температура поверхности типичных красных гигантов составляет 3500–5500 K, они в 10^2–10^4 раз ярче и в 10–100 раз больше Солнца. На более поздних стадиях в красных гигантах могут протекать реакция горения углерода (с. 19) и затем, в ходе окончательного превращения звезды в белого карлика, α-процесс (с. 19).

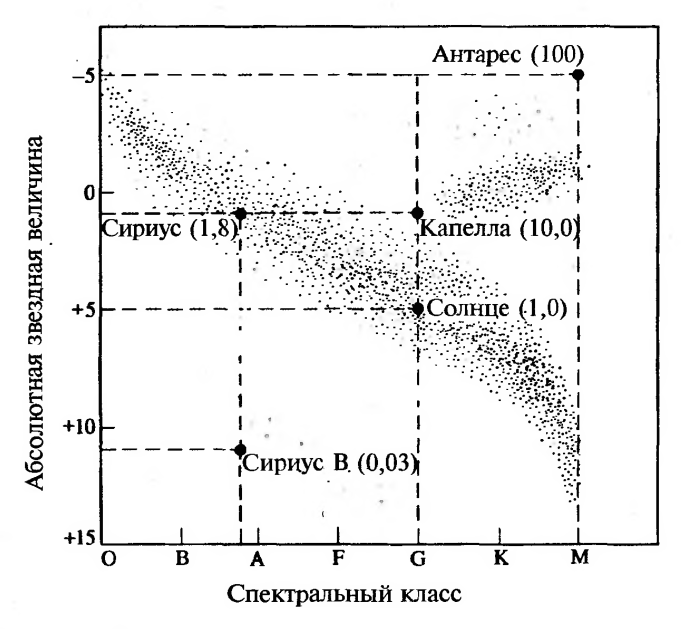


Рис. 1.3. Сопоставление различных звезд на диаграмме Герцшпрунга–Ресселла. Числа в скобках обозначают приблизительный диаметр звезды (диаметр Солнца принят за единицу)

Многие звезды образуют связанные системы двойных звезд, обращающихся вокруг общего центра масс. Если, как это часто случается, две звезды имеют различные массы, более массивная из них эволюционирует быстрее и достигает стадии белого карлика раньше своего партнера. Когда вторая звезда расширяется, превращаясь в красного гиганта, ее протяженная атмосфера достигает белого карлика. Это приводит к неустойчивости, заканчивающейся взрывом и выбросом вещества по направлению к более массивному партнеру. Яркость белого карлика при этом увеличивается иногда даже в десятки тысяч раз, что выглядит как рождение новой звезды (так как сама двойная звезда до этого была невидима для невооруженного глаза).

Как мы увидим при описании e- и γ-процессов (с. 20), в звездах главной последовательности могут возникать еще более эффектные неустойчивости. Если начальная масса звезды превышает 3,5 солнечной массы, ее гравитационный коллапс, согласно современным теориям, может быть настолько катастрофичным, что система сжимается до плотности, превышающей плотность ядерной материи, и превращается в черную дыру. Для звезд главной последовательности с массой 1,4–3,5 $M_\odot$ сжатие, вероятно, останавливается при достижении ядерной плотности, приводя к образованию быстро вращающейся нейтронной звезды (с плотностью $\sim 10^{14}$ г/см$^{-3}$), которая может быть наблюдаема как пульсар, испускающий импульсное электромагнитное излучение в широком интервале частот при частоте пульсаций, составляющей доли секунды. Внезапная остановка коллапсирующего ядра в процессе сжатия звезды после достижения им ядерной плотности приводит к быстрому

подъему температуры (до $\sim 10^{12}$ K) и давления, вследствие чего возникает ударная волна. Достигнув внешней оболочки звезды, она вызывает быстрое сжатие и резкий рост температуры, что, в свою очередь, инициирует многие новые ядерные реакции и приводит к взрыву с выбросом вовне значительной части массы звезды. Конечным результатом становится рождение сверхновой звезды, яркость которой может быть в 10^8 раз выше, чем у исходной звезды. В этот момент яркость сверхновой звезды сравнима с яркостью всей остальной галактики, в которой она сформировалась. Далее яркость падает экспоненциально, часто период ее полуослабления составляет около двух месяцев. Сверхновые, новые и неустойчивые переменные звезды из числа угасающих красных гигантов являются, таким образом, наиболее вероятными кандидатами на синтез более тяжелых элементов и их выброс в межзвездное пространство с последующим вовлечением при конденсации межзвездной материи в более поздние генерации звезд главной последовательности, подобных Солнцу. Следует, однако, подчеркнуть, что теории происхождения химических элементов возникли совсем недавно и все детали протекающих при этом процессов еще далеко не поняты. Эта область знаний в настоящее время очень активно развивается, и некоторые из положений этой главы имеют предварительный характер и, несомненно, будут модифицированы и уточнены в результате новых экспериментальных и теоретических исследований. С этой оговоркой мы переходим к более детальному описанию ядерных процессов синтеза химических элементов.

1.5. Синтез элементов [5–9]

Для объяснения существования разных типов звезд и наблюдаемой распространенности элементов предложены следующие классы ядерных реакций:

1) экзотермические процессы в недрах звезд, протекающие в такой последовательности: горение водорода, горение гелия, горение углерода, α-процесс, равновесный процесс (e-процесс);
2) процессы захвата нейтронов — s-процесс и r-процесс, протекающие соответственно с участием медленных (slow) и быстрых (rapid) нейтронов;
3) различные процессы, включающие p-процесс (захват протона) и реакции скалывания внутри звезд, а также x-процесс — скалывание галактическими космическими лучами в межзвездном пространстве (с. 21).

1.5.1. Горение водорода

Когда температура сжимающейся массы атомов водорода и гелия достигает $\sim 10^7$ K, становится возможным протекание последовательности термоядерных реакций, наиболее важные из которых приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Термоядерные реакции с участием протонов

Реакция	Выделяющаяся энергия Q	Время реакции [a]
$^1H + {}^1H \rightarrow {}^2H + e^+ + \nu_e$	1,44 МэВ	$1{,}4 \cdot 10^{10}$ лет
$^2H + {}^1H \rightarrow {}^3He + \gamma$	5,49 МэВ	0,6 с
$^3He + {}^3He \rightarrow {}^4He + 2\,{}^1H$	12,86 МэВ	10^6 лет

[a] Приведенное здесь время реакции — это время, необходимое для того, чтобы половина исходных частиц вступила в реакцию; оно сильно зависит от температуры и плотности. Приведенные значения соответствуют условиям в центре Солнца, т.е. $1{,}3 \cdot 10^7$ K и 200 г $\cdot$ см$^{-3}$.
1 МэВ на атом ≡ $96{,}485 \cdot 10^6$ кДж $\cdot$ моль$^{-1}$.

Процесс в целом, как легко видеть, превращает четыре протона в ядро гелия с одновременным испусканием двух позитронов и двух нейтрино:

$$4\,{}^1H \longrightarrow {}^4He + 2e^+ + 2\nu_e; \qquad Q = 26{,}72 \text{ МэВ}$$

После учета энергии, уносимой двумя нейтрино ($2 \cdot 0{,}25$ МэВ) на долю излучения остается 26,22 МэВ, т.е. 4,20 пДж на атом гелия или $2{,}53 \cdot 10^9$ кДж·моль$^{-1}$. Эта огромная энергия выделяется за счет разности между массой образовавшегося ядра гелия-4 и массой четырех протонов, из которых оно возникло. Указанная разность составляет 0,028 а.е.м.

Кроме того, на периферии звезды протекают реакции между протонами, дейтронами и ядрами ^{3}He, но мы не будем на них останавливаться. Заметим лишь, что масса звезды при рассматриваемых превращениях почти не меняется (потеря массы составляет лишь 0,7%). Например, на Солнце каждую секунду 600 млн т водорода превращается в 595,5 млн т гелия, а 4,5 млн т материи трансформируется в энергию. Эта энергия высвобождается глубоко в недрах Солнца в виде жесткого γ-излучения, которое, взаимодействуя со звездным

веществом, постепенно превращается в фотоны с большей длиной волны. Чтобы достичь поверхности Солнца излучению нужно, вероятно, около 1 млн лет.

Солнце не относится к звездам первого поколения в главной последовательности, поскольку имеются спектроскопические свидетельства наличия на нем многих более тяжелых элементов, сформировавшихся, как полагают, в других типах звезд и затем распространившихся по Галактике, чтобы при удобном случае оказаться вовлеченными в последующие поколения звезд главной последовательности. В присутствии более тяжелых элементов, в частности углерода и азота, возможна каталитическая последовательность ядерных реакций (рис. 1.4), содействующая превращению протонов в гелий (X. Бете и К. фон Вайцзеккер, 1938 г.). Результирующая реакция с выделением энергии 26,72 МэВ здесь точно та же, что и рассмотренная раньше, но два нейтрино уносят 0,7 и 1,0 МэВ соответственно, оставляя на излучение 25,0 МэВ (4,01 пДж) на цикл. Кулоновские барьеры в C–N–O-цикле в 6–7 раз выше, чем при прямом взаимодействии протон–протон, поэтому каталитический цикл не становится доминирующим до тех пор, пока температура не достигнет $\sim 1{,}6 \cdot 10^7$ К. Оценки показывают, что на Солнце доля каталитического процесса в общем балансе энергии составляет около 10%.

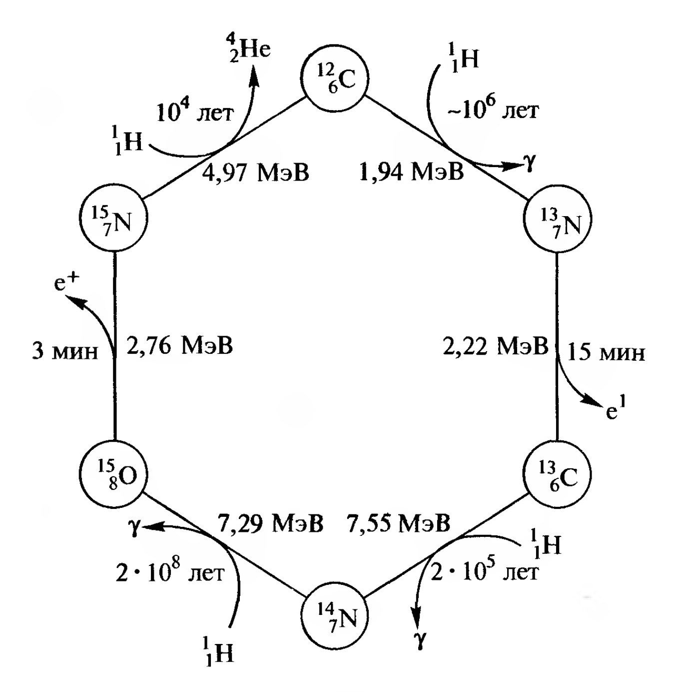


Рис. 1.4. Каталитический C-N-O-цикл конверсии ^{1}H в ^{4}He. Указаны рассчитанные времена полупревращения для отдельных стадий при $1{,}5 \cdot 10^7$ К

Когда в подобной Солнцу звезде главной последовательности выгорает, превратившись в гелий, около 10% водорода, направленное вовне тепловое давление излучения становится недостаточным, чтобы противостоять силам гравитации, и наступает следующая стадия сжатия. В ходе этого процесса гелий концентрируется в плотном ($\rho \approx 10^5$ г·см$^{-3}$) центральном ядре и температура возрастает до $\sim 2 \cdot 10^8$ К. Этого достаточно для преодоления кулоновских потенциальных барьеров вокруг ядер гелия, чтобы сделать возможным процесс горения гелия, т.е. слияния его ядер. Водород на этой стадии образует огромную разреженную оболочку вокруг ядра звезды, вследствие чего звезда быстро превращается в красного гиганта и покидает главную последовательность (с. 14). Необходимо подчеркнуть, что горение водорода во всех звездах главной последовательности привело к настоящему времени к возникновению во Вселенной лишь 20% от того количества гелия, которое сформировалось в первые несколько минут непосредственно после Большого Взрыва (см. с. 11).

1.5.2. Горение гелия и углерода

Основные ядерные реакции при горении гелия таковы:

$$^4\text{He} + {}^4\text{He} \rightleftharpoons {}^8\text{Be},$$

и

$$^8\text{Be} + {}^4\text{He} \rightleftharpoons {}^{12}\text{C}^* \longrightarrow {}^{12}\text{C} + \gamma$$

Ядро ^{8}Be неустойчиво по отношению к α-распаду ($t_{1/2} \approx 2 \cdot 10^{-16}$ с), так как его энергия на 0,094 МэВ выше энергии двух ядер гелия; рассчитано, что равновесное соотношение ^{8}Be и ^{4}He в ядре красного гиганта близко к 10^{-9}. Это очень маленькая величина, но ее достаточно, чтобы обеспечить слияние трех ядер, ибо вероятность непосредственного их слияния ничтожно мала. В 1954 г. Ф. Хойл, исследуя процессы нуклеосинтеза в звездах, предсказал, что ядро ^{12}C должно иметь радиоактивное возбужденное состояние с энергией на 7,70 МэВ выше, чем в основном состоянии. Через три года отвечающая этому переходу активность с энергией 7,653 МэВ была обнаружена экспериментально. Измеренная разность энергий $Q(^{12}\text{C}^* - 3\,^4\text{He})$ равна 0,373 МэВ. Все это позволяет определить энергию реакции в целом:

$$3\,^4\text{He} \longrightarrow {}^{12}\text{C} + \gamma; \qquad Q = 7{,}281 \text{ МэВ}$$

В последующих реакциях горения гелия образуются более тяжелые четные ядра:

$$^{12}C + ^{4}He \longrightarrow ^{16}O + \gamma; \qquad Q = 7{,}148 \text{ МэВ}$$

$$^{16}O + ^{4}He \longrightarrow ^{20}Ne + \gamma; \qquad Q = 4{,}75 \text{ МэВ}$$

$$^{20}Ne + ^{4}He \longrightarrow ^{24}Mg + \gamma; \qquad Q = 9{,}31 \text{ МэВ}$$

Эти реакции приводят к выгоранию гелия, ранее образовавшегося при горении водорода, и к появлению состоящего из углерода, кислорода и неона внутреннего ядра звезды, которое, как и ранее, разогревается за счет гравитационного сжатия. При температуре $\sim 5 \cdot 10^8$ К становится возможным, наряду с другими процессами, горение углерода. Обогащенное углеродом ядро стареющего красного гиганта с плотностью около 10^4 г·см$^{-3}$, представляет собой, таким образом, как бы ядерный реактор со следующими первоначально протекающими в нем типичными реакциями:

$$^{12}C + ^{12}C \longrightarrow ^{24}Mg + \gamma; \qquad Q = 13{,}85 \text{ МэВ}$$

$$^{12}C + ^{12}C \longrightarrow ^{23}Na + ^{1}H; \qquad Q = 2{,}23 \text{ МэВ}$$

$$^{12}C + ^{12}C \longrightarrow ^{20}Ne + ^{4}He; \qquad Q = 4{,}62 \text{ МэВ}$$

Расчеты показывают, что время протекания таких реакций составляет $\sim 10^5$ лет при $6 \cdot 10^8$ К и ~ 1 год при $8{,}5 \cdot 10^8$ К. Следует отметить, что ядра водорода и гелия частично регенерируются в ходе этих процессов, обеспечивая возможность протекания многочисленных реакций образования разнообразных нуклидов в рассматриваемом интервале масс.

1.5.3. α-Процесс

Дальнейшая эволюция звезды после фазы красного гиганта до некоторой степени зависит от ее массы. Если она не превышает 1,4 $M_\odot$, может снова произойти сжатие, после чего звезда вступает в колебательную стадию своей жизни, прежде чем стать белым карликом (с. 16). Когда вследствие выгорания гелия и углерода ядро звезды сжимается и разогревается выше $\sim 10^9$ К, энергия γ-излучения в недрах звезды достигает значений, достаточных для возбуждения эндотермической реакции $^{20}Ne(\gamma, \alpha)^{16}O$. Образующиеся при этом α-частицы в состоянии преодолеть кулоновский барьер других ядер неона и, вступая с ними в экзотермическую реакцию, образовать ^{24}Mg:

$$^{20}Ne + \gamma \longrightarrow ^{16}O + ^{4}He; \qquad Q = -4{,}75 \text{ МэВ}$$

$$^{20}Ne + ^{4}He \longrightarrow ^{24}Mg + \gamma; \qquad Q = +9{,}31 \text{ МэВ}$$

т.е.

$$2\,^{20}Ne \longrightarrow ^{16}O + ^{24}Mg + \gamma; \qquad Q = +4{,}56 \text{ МэВ}$$

Некоторые из α-частиц могут также атаковать ядра ^{12}C, образуя ^{16}O, а появляющийся ^{24}Mg может вступить в реакцию $^{24}Mg(\alpha, \gamma)^{28}Si$. Подобным путем возникают ^{32}S, ^{36}Ar, ^{40}Ca. Таким образом, α-процесс приводит к образованию во все уменьшающихся количествах таких ядер, которые как бы составлены из α-частиц (рис. 1.1 и 1.5). Ниже приведены некоторые относящиеся к этому процессу численные данные (для сравнения в таблицу включен также нуклид ^{20}Ne, образующийся при горении гелия и углерода):

Нуклид	(^{20}Ne)	^{24}Mg	^{28}Si	^{32}S	^{36}Ar	^{40}Ca	^{44}Ca	^{48}Ti
Q, МэВ	(9,31)	10,00	6,94	6,66	7,04	5,28	9,40	9,32
Относительная распространенность (набл.)	(8,4)	0,78	1,00	0,39	0,14	0,052	0,0011	0,0019

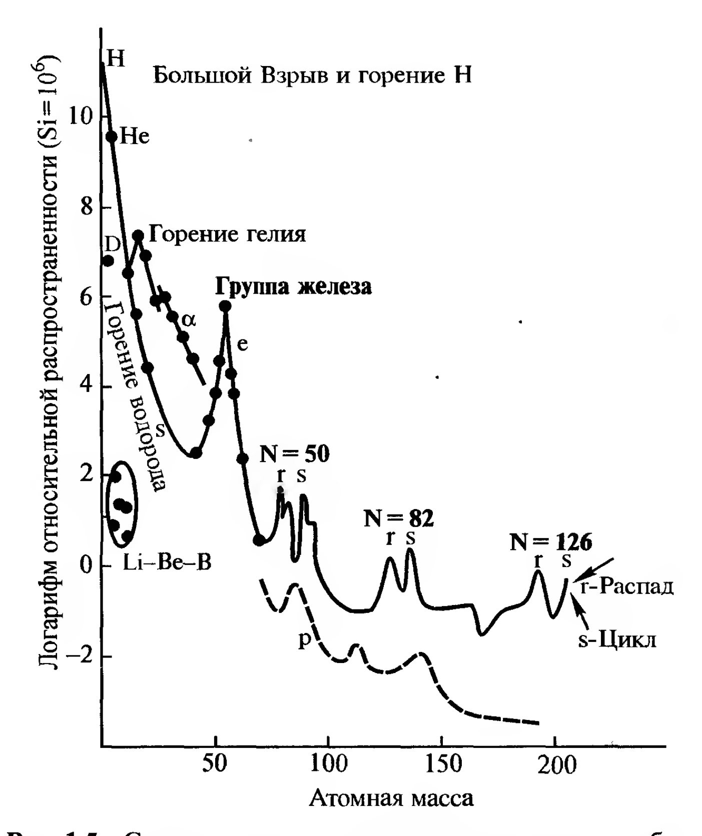


Рис. 1.5. Схематическое представление основных особенностей кривой распространенностей во Вселенной, показанной на рис. 1.1. Отмечены различные типы процессов в звездах, ответственные за синтез элементов. (По Э. Бербиджу и др. [6])

В некотором смысле α-процесс напоминает горение гелия, отличаясь от него лишь совершенно другим источником расходуемых α-частиц. Прямой α-процесс заканчивается на ^{40}Ca, так как $^{44}Ti^*$ неустойчив по отношению к захвату электрона. Поэтому далее протекают следующие реакции (для ясности указаны также атомные номера нуклидов):

$$^{40}_{20}Ca + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{44}_{22}Ti^* + \gamma$$

$$^{44}_{22}Ti^* + e^- \longrightarrow ^{44}_{21}Sc^* + \nu_+; \quad t_{1/2} \approx 49 \text{ лет},$$

$$^{44}_{21}Sc^* \longrightarrow ^{40}_{20}Ca + \beta^+ + \nu_+; \quad t_{1/2} = 3{,}93 \text{ ч}$$

и, наконец, $^{44}_{20}Ca + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{48}_{22}Ti^* + \gamma$

На стадии α-процесса звезда может находиться в течение 10^2–10^4 лет (рис. 1.6).

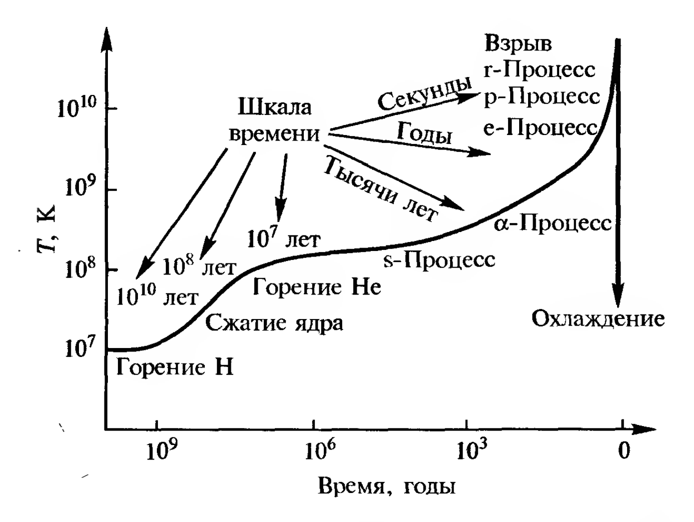


Рис. 1.6. Временные шкалы различных процессов синтеза элементов в звездах. Кривая схематически изображает температуру в центре звезды как функцию времени для звезды с массой, близкой к массе Солнца [6]

1.5.4. e-Процесс (равновесный процесс)

Эволюция более массивных звезд в верхней части главной последовательности (т.е. звезд с массами 1,4–3,5 $M_\odot$) несколько отличается от описанной в предыдущем разделе. Мы уже видели (с. 14), что такие звезды расходуют водород намного быстрее звезд с меньшей массой и поэтому проводят меньше времени в главной последовательности. Реакции горения гелия начинаются в их недрах задолго до исчерпания водорода, и на этой срединной стадии жизни их расширение невелико. Однако в конечном счете они становятся неустойчивыми и взрываются, выбрасывая в межзвездное пространство огромное количество вещества. На земле такой взрыв регистрируется как рождение сверхновой звезды, ее яркость может быть в 10 000 раз больше, чем у обычной новой. В течение нескольких секунд (или минут), предшествующих катастрофической вспышке, при температуре выше $3 \cdot 10^9$ K становятся возможными многочисленные ядерные реакции, например: (γ, α), (γ, p), (γ, n), (α, n), (p, γ), (n, γ) и др. (рис. 1.6). Разнообразные взаимопревращения ядер приводят к быстрому установлению статистического равновесия между различными ядрами, фотонами и нейтронами. Как полагают, это объясняет наблюдаемую в космосе распространенность элементов от $_{22}Ti$ до $_{29}Cu$. Поскольку $^{56}_{26}Fe$ находится в максимуме кривой энергии ядерных связей, распространенность этого элемента значительно выше распространенности элементов с менее устойчивыми ядрами.

1.5.5. s-, r-Процессы (медленный и быстрый захват нейтронов)

Медленное поглощение нейтронов с испусканием γ-квантов считают ответственным за образование большинства изотопов в интервале масс $A = 63$–209, а также большинства не возникающих при α-процессе изотопов в интервале $A = 23$–46. Эти процессы, вероятно, происходят в пульсирующих красных гигантах в течение $\sim 10^7$ лет, а синтез отдельных изотопов — обычно в течение 10^2–10^5 лет. Предложено несколько возможных источников нейтронов в звездах, но наиболее вероятные кандидаты на эту роль — экзотермические реакции $^{13}C(\alpha, n)^{16}O$ (2,20 МэВ) и $^{21}Ne(\alpha, n)^{24}Mg$ (2,58 МэВ). В обоих случаях ядра мишени ($A = 4n + 1$) образуются по реакции (p, γ) из более устойчивых ядер типа $4n$ с последующим испусканием позитрона.

Вследствие длительного протекания s-процесса имеется достаточно времени для последующего β^--распада неустойчивых нуклидов, возникающих первоначально по реакциям (n, γ). Решающим фактором, определяющим относительную распространенность элементов, которые образуются в s-процессе, является, таким образом, поперечное сечение захвата нейтронов для предшествующего нуклида. s-Процесс позволяет также объяснить локальные пики распространенности при значениях A около 90, 138 и 208 (см. рис. 1.5). Эти пики приходятся на необычно устойчивые ядра с

«магическим» числом нейтронов (50, 82 и126), для которых характерны очень низкие сечения захвата нейтронов. Из-за торможения последующих реакций, обусловленного малостью этих сечений, сами ядра с магическими числами нейтронов постепенно накапливаются. Таким образом можно объяснить относительно высокую распространенность изотопов $^{89}_{39}Y$ и $^{90}_{40}Zr$, $^{138}_{56}Ba$ и $^{140}_{58}Ce$, $^{208}_{82}Pb$ и $^{209}_{83}Bi$.

В противоположность более спокойным и медленным процессам, обсуждавшимся в предыдущем абзаце, могут возникнуть условия (например, при $\sim 10^9$ K в момент вспышки сверхновой звезды), когда много нейтронов быстро и последовательно поглощается ядром, прежде чем происходит β-распад. Характерное время для r-процесса оценивается в ~0,01–10 с, так что, например, около 200 нейтронов может добавиться к ядру железа в течение 10–100 с. Только когда достигается крайняя степень неустойчивости нейтроноизбыточных ядер по отношению к β-распаду, а сечение захвата при поглощении нейтронов уменьшается по мере приближения к магическому числу нейтронов в ядре, происходит последовательная эмиссия сразу 8–10 β^--частиц, возвращающая ядро в область стабильных изотопов. Используя эти представления, удается убедительно объяснить локальные пики распространенности при *A* около 80, 130 и 194, т.е. на 8–10 единиц массы ниже массы нуклидов, расположенных в максимумах s-процесса. Продуктами r-процесса могут быть также нейтроноизбыточные нуклиды некоторых более легких элементов, например ^{36}S, ^{46}Ca, ^{48}Ca и, возможно, ^{47}Ti, ^{49}Ti, ^{50}Ti. Для этих менее распространенных, но вполне устойчивых изотопов, трудно представить какие-либо иные пути образования.

Необходимо также рассмотреть проблему существования тяжелых элементов. Короткие периоды полураспада всех изотопов технеция и прометия полностью объясняют отсутствие этих элементов на Земле. Однако устойчивых изотопов не имеет ни один элемент с атомным номером больше чем у $_{83}Bi$. Наличие многих изотопов (особенно $_{84}Po$, $_{85}At$, $_{86}Rn$, $_{87}Fr$, $_{88}Ra$, $_{89}Ac$, $_{91}Pa$) объясняется вековым равновесием с радиоактивными предшественниками; их относительные концентрации определяются периодами полураспада предшествующих изотопов в радиоактивных рядах. Проблема, таким образом, сводится к необходимости объяснить присутствие в космосе тория и урана, наиболее долгоживущие изотопы которых — ^{232}Th ($t_{1/2} = 1{,}4 \cdot 10^{10}$ лет), ^{238}U ($4{,}5 \cdot 10^9$ лет) и ^{235}U ($7{,}0 \cdot 10^8$ лет). Период полураспада тория сопоставим с возрастом Вселенной ($\sim 1{,}5 \cdot 10^{10}$ лет), т.е. проблемы здесь не возникает. Если весь присутствующий на Земле уран образовался в результате r-процесса в единственном случае рождения сверхновой звезды, тогда это событие произошло $6{,}6 \cdot 10^9$ лет тому назад (т. 2, с. 574). Если, что кажется более вероятным, в этом процессе участвовало много сверхновых звезд, тогда эти события, если они были равномерно распределены во времени, должны были начаться за $\sim 10^{10}$ лет до нашего времени. В любом случае уран, по-видимому, образовался задолго до возникновения Солнечной системы, возраст которой составляет $(4{,}6–5{,}0) \cdot 10^9$ лет. Последние исследования образования и распада ^{232}Th, ^{238}U и ^{235}U позволяют оценить возраст нашей Галактики в $(1{,}2–2{,}0) \cdot 10^{10}$ лет.

1.5.6. p-Процесс (захват протона)

О возможности захвата протона тяжелыми ядрами мы уже несколько раз упоминали в предыдущих разделах. Реакция (p, γ) может быть также привлечена для объяснения существования ряда протоноизбыточных изотопов, распространенность которых ниже, чем у соседних изотопов с нормальным соотношением протонов и нейтронов или избытком последних (см. рис. 1.5). Такие изотопы могли также образоваться при выбивании нейтрона γ-квантом, т.е. по реакции (γ, n). Подобные процессы можно связать с очень короткими периодами активности сверхновых звезд. За исключением ^{113}In и ^{115}Sn, все 36 изотопов, которые, как полагают, образовались этим способом, имеют четные атомные массы; самый легкий из них — $^{74}_{34}Se$, самый тяжелый — $^{196}_{80}Hg$.

1.5.7. x-Процесс

Одна из наиболее очевидных особенностей рис. 1.1 и 1.5 — очень низкая космическая распространенность стабильных изотопов лития, бериллия и бора [10]. Парадоксально, но проблема состоит не в том, чтобы объяснить, почему их распространенности так низки, а в том, чтобы объяснить, почему эти элементы вообще существуют, так как их изотопы обойдены описанной выше нормальной цепью термоядерных реакций. Кроме того, дейтерий и ^3He, хотя и образуются в процессе горения водорода, должны в этом же процессе полностью

расходоваться. Поэтому их существование во Вселенной, пусть и в относительно малых количествах, кажется очень удивительным. Более того, даже если бы все эти изотопы каким-то способом и образовались в звездах, они не могли бы выдержать температуру в их недрах: их энергии связи таковы, что дейтерий разрушился бы при температуре выше $0{,}5 \cdot 10^6$ K, Li — выше $2 \cdot 10^6$ K, Be — выше $3{,}5 \cdot 10^6$ K, B — выше $5 \cdot 10^6$ K. Дейтерий и ^{3}He отсутствуют в спектрах почти всех звезд; в настоящее время полагают, что они образовались в процессе нуклеосинтеза, протекавшем в последние несколько секунд первоначального Большого Взрыва, а образование звезд — это основной фактор их разрушения.

Наиболее вероятно, что пять стабильных изотопов — ^{6}Li, ^{7}Li, ^{9}Be, ^{10}B, ^{11}B — образовались, главным образом, в реакциях скалывания (фрагментации), обусловленных бомбардировкой ядер галактическими космическими лучами (x-процесс). Космические лучи — это поток разнообразных атомных частиц, движущихся в галактике с релятивистскими скоростями. В космических лучах обнаружены ядра от водорода до урана, хотя преобладают ^{1}H и ^{4}He (^{1}H: 500; ^{4}He: 40; все частицы с атомными номерами от 3 до 9: 5; все частицы с $Z \geq 10$: ~1). В составе космических лучей имеется, однако, поразительная особенность: ядер Li, Be и B, слабо представленных в звездном веществе, в них намного больше, чем Sc, Ti, V и Cr, непосредственно предшествующих пику распространенности вблизи железа. Самое простое объяснение этого факта состоит в том, что более тяжелые частицы космических лучей, пересекая галактические пространства, время от времени сталкиваются с атомами межзвездного газа (это преимущественно ^{1}H и ^{4}He), откалывающими от них небольшие фрагменты. Скалывание, как называют этот процесс, порождает более легкие ядра из более тяжелых. Возможны также столкновения движущихся с высокой скоростью частиц ^{4}He с межзвездными атомами элементов группы железа и другими тяжелыми ядрами, в результате которых образуются Li, Be и B (и, возможно, даже ^{2}H и ^{3}He), с одной стороны, и элементы в интервале от Sc до Cr, с другой. Как мы уже видели, легкие переходные элементы образуются также в различных процессах, протекающих внутри звезд, но присутствие в природе элементов с массами от 6 до 12 свидетельствует о процессах, протекающих в разреженной межзвездной среде в условиях низких температур. Изотопы бора, помимо процессов скалывания, могут образоваться при реакциях (p,α) внутри звезд, протекающих в ударных волнах при рождении сверхновых звезд:

$$^{13}\text{C}(p,\alpha)^{10}\text{B} \text{ и } ^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C} \xrightarrow{\beta^+} {}^{11}\text{B}$$

Недавно была поставлена на обсуждение еще одна интригующая возможность [11]. Если в первые минуты после Большого Взрыва Вселенная не была полностью изотропна и однородна по плотности, то участки с более высокой плотностью характеризовались бы более высокой концентрацией протонов, а участки с меньшей плотностью — большей концентрацией нейтронов. Это вызвано тем, что диффузия протонов из участков с большей плотностью в области с меньшей плотностью затруднена присутствием противоположно заряженных электронов, тогда как электрически нейтральные нейтроны могут диффундировать беспрепятственно. В областях с низкой плотностью и повышенным содержанием нейтронов могли образоваться некоторые нейтроноизбыточные нуклиды. Например, при однородном Большом Взрыве бóльшая часть образовавшегося ^{7}Li быстро разрушается в результате протонной бомбардировки по реакции $^7\text{Li} + p \rightarrow 2\,^4\text{He}$, но в обогащенном нейтронами участке мог возникнуть радиоактивный изотоп ^{8}Li*:

$$^7\text{Li} + n \longrightarrow {}^8\text{Li}^* \ (t_{1/2}\, 0{,}84\ \text{c}) \longrightarrow \beta^- + 2\,^4\text{He}$$

Если ^{8}Li*, прежде чем распасться, столкнется с одним из наиболее часто встречающихся здесь ядер ^{4}He, может образоваться ^{11}B ($^8\text{Li}^* + {}^4\text{He} \rightarrow {}^{11}\text{B} + n$), который в этих условиях более устойчив, чем в областях с повышенным содержанием протонов, где выше вероятность реакции $^{11}\text{B} + p \rightarrow 3\,^4\text{He}$. Другие нейтроноизбыточные нуклиды также могут образоваться и «выжить» в описанных условиях в бóльших количествах, чем это возможно при высокой концентрации протонов. Например:

$$^7\text{Li} + {}^3\text{H} \longrightarrow {}^9\text{Be} + n$$

$$^9\text{Be} + {}^3\text{H} \longrightarrow {}^{11}\text{B} + n$$

Таким образом, оценки относительной распространенности различных изотопов легких элементов Li, Be и B в некоторой степени зависят от принятой модели Большого Взрыва. Экспериментальные значения их распространенности, возможно, позволят со временем сделать более определенные заключения об относительной важности этих процессов по сравнению с реакциями скалывания в x-процессе.

Подводя итог, можно сказать, что разнообразные процессы нуклеосинтеза в настоящее время позволяют объяснить существование в природе 270 известных стабильных изотопов элементов вплоть до $^{209}_{83}Bi$ и понять, во всяком случае в общих чертах, чем обусловлены их относительные концентрации во Вселенной. Огромное число гипотетически возможных межъядерных превращений и реакций делает детальный расчет необычайно трудным. Изменения энергии легко рассчитываются по известным значениям относительных атомных масс различных нуклидов. В то же время поперечные сечения многих реакций, определяющие их вероятности, неизвестны, что препятствует точным расчетам скоростей реакций и равновесных концентраций в тех экстремальных условиях, которые существуют даже внутри стабильных звезд. Еще труднее точно определить условия, возникающие при взрывах сверхновых, и протекающие при этом реакции. Однако несомненно, что в течение последних десятилетий достигнут существенный прогресс в интерпретации ошеломляющего разнообразия распространенностей изотопов, которые составляют химические элементы, используемые химиками. Приблизительное постоянство изотопного состава химических элементов — это удачный для нас результат тех квазистационарных условий, которые установились во Вселенной за время, необходимое для формирования Солнечной системы. Не стоит поддаваться искушению порассуждать о том, могла ли бы химия стать количественной наукой, если бы элементы имели изменяющийся в широких пределах изотопный состав, поскольку тогда гравиметрический анализ был бы невозможен и вряд ли в химии могли бы произойти великие открытия XIX века. В то же время нас не должно теперь удивлять то, что атомные массы элементов не обязательно всегда являются «природными постоянными». Напротив, следует ожидать вариаций атомных масс (особенно для легких элементов), которые могут оказывать заметное влияние на результаты физико-химических измерений и количественного анализа.

1.6. Атомные массы [12]

Концепция «атомных весов», или «средних относительных атомных масс», имела фундаментальное значение для развития химии. Дальтон полагал, что все атомы данного элемента имеют один и тот же всегда неизменный вес, но после открытия изотопов в начале XX в. это свойство неизменности веса, а точнее массы, было перенесено на атомы изотопов. Сегодня возможность переменного изотопного состава элемента (природного или созданного искусственно) ограничивает возможность точного определения атомной массы для большинства элементов, и теперь принято определять атомную массу элемента как «отношение средней массы атома элемента к одной двенадцатой массы атома ^{12}C». Важно подчеркнуть, что атомные массы (точнее — средние относительные атомные массы) элементов представляют собой безразмерные числа (отношения) и, следовательно, не выражаются в обычных единицах измерения массы или веса.

Первые таблицы атомных весов были составлены Дальтоном в 1803–1805 гг. После этого атомные веса вследствие их основополагающего значения для химии постоянно пересматривались и уточнялись. К 1808 г. Дальтон включил в свой список 20 элементов, в последующие десятилетия этот список был существенно расширен Берцелиусом, им были также уточнены атомные веса многих элементов. Таблица 1.3 иллюстрирует непрерывное и порой драматическое (Се) уточнение атомных весов (масс) на протяжении более чем 100 лет. В 1874 г. не было ни одного элемента, точность определения атомного веса которого превышала бы 0,5%, но к 1903 г. уже для 33 элементов эта величина составляла 0,1%, а для двух элементов (серебро и иод) — даже 0,01%. В настоящее время бóльшая часть атомных масс известна с точностью 0,01%, а для 26 элементов точность превышает 10^{-4}%. Повышение точности первоначально было связано с усовершенствованием химических методов, особенно в период между 1900 и 1935 гг., когда широкое использование изделий из плавленого кварца и электрических печей снизило возможность внесения загрязнений в анализируемую пробу. Дальнейшее повышение точности было достигнуто благодаря использованию масс-спектрометрии. В таблице 1935 г. масс-спектрометрические данные выполняли лишь подтверждающую роль, но уже в 1938 г. им отдавали предпочтение перед химическим определением в случае водорода и осмия, и перед определением по плотности газа в случае гелия. В 1959 г. атомные массы более чем 50 элементов еще основывались на результатах классических химических методов, но к 1973 г. это число уменьшилось до 9 (Ti, Ge, Se, Mo, Sn, Sb, Te, Hg, Tl) или до 10, если кулоно-

метрическое определение атомной массы цинка рассматривать как химическое. Еще для 8 элементов значения атомных масс были основаны на разумном сочетании химических и масс-спектрометрических данных, но для всех остальных элементов использовались уже исключительно данные масс-спектрометрии.

Для отыскания правильных значений атомных масс недостаточно точных измерений относительных атомных масс, так как должна быть определена также относительная распространенность различных изотопов данного элемента. То, что это может быть определяющим фактором, хорошо видно из табл. 1.3: значение атомной массы празеодима, имеющего только один стабильный встречающийся в природе изотоп, содержит на две значащих цифры больше по сравнению с соседним элементом церием, который имеет четыре естественных изотопа. За 12 лет, прошедших со времени первого издания этой книги, были уточнены значения атомных масс не менее чем 55 элементов (и иногда весьма существенно, например, для Ni с 58,69(1) до 58,6934(2)).

1.6.1. Неопределенность атомных масс

Численные значения атомных масс элементов в настоящее время каждые два года пересматриваются Комиссией по атомным массам и распространенности изотопов Международного Союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК). Таблица с последними рекомендациями этой Комиссии [13] приведена в начале 1-го тома. Она ясно показывает, что все еще имеются значительные различия в степени надежности значений атомных масс. Наиболее точным является значение для фтора, которое известно с погрешностью менее $3 \cdot 10^{-6}$%, наименее точным — для бора (0,07%). За исключением бора все остальные значения известны с погрешностью менее 0,05%, для большинства элементов погрешность не превышает 0,01%. Для некоторых элементов, как и для бора, довольно большая погрешность возникает не из-за экспериментальных ошибок, так как масс-спектрометрические измерения характеризуются очень высокой точностью, а из-за естественных вариаций в

Таблица 1.3. Эволюция принятых значений атомных масс некоторых элементов[а)] (выбор элементов обоснован в тексте)

Элемент	1873–5	1903	1925	1959	1961	1997	
H	1	1,008	1,008	1,0080	1,00797	1,00794(7)	gmr
C	12	12,00	12,000	12,01115	12,01115	12,0107(8)	g r
O	16	16,00	16,000	**16**	15,9994	15,9994(3)	g r
P	31	31,0	31,027	30,975	30,9738	30,973761(2)	
Ti	50	48,1	48,1	47,90	47,90	47,867(1)	
Zn	65	65,4	65,38	65,38	65,37	65,39(2)	
Se	79	79,2	79,2	78,96	78,96	78,96(3)	
Ag	108	107,93	107,880	107,880	107,870	107,8682(2)	g
I	127	126,85	126,932	126,91	126,9044	126,90447(3)	
Ce	92	140,0	140,25	140,13	140,12	140,116(1)	g
Pr	–	140,5	140,92	140,92	140,907	140,90765(2)	
Re	–	–	188,7 [б)]	186,22	186,22	186,207(1)	
Hg	200	200,0	200,61	200,61	200,59	200,59(2)	

[а)] Обозначения g, m и r в последней колонке имеют тот же смысл, что и в полной таблице атомных масс, помещенной на форзаце. Числа в скобках соответствуют неопределенностям в последней значащей цифре приведенного значения.

[б)] Значение атомной массы рения было впервые включено в официальный список в 1929 г.

Обратите внимание на следующие даты (в скобках — число элементов в списке):

1874 Основание Американского химического общества (64).
1903 Первая международная таблица атомных весов (78).
1925 Полный пересмотр таблицы (83).
1959 Последняя таблица, основанная на условии: атомная масса кислорода равна 16 (83).
1961 Полная переоценка данных и переход к условию: атомная масса ^{12}C равна 12 (83).
1997 Последние данные ИЮПАК (84 + 28).

относительной распространенности изотопов. Так, для бора с его двумя изотопами ^{10}B и ^{11}B вклад этого фактора составляет по меньшей мере ±0,003 при принятом значении атомной массы 10,811. Напротив, для селена и осмия естественная вариация в распространенности изотопов не наблюдается, но отсутствуют калибровочные масс-спектрометрические данные, и наличие соответственно 6 и 7 стабильных изотопов затрудняет достижение высокой точности. Эти элементы, таким образом, являются первыми кандидатами на уточнение атомных масс.

Наиболее точно атомные массы известны для элементов с одним стабильным изотопом, когда возможность вариации изотопного состава исключена, а относительная атомная масса изотопа может быть определена с погрешностью менее чем 10^{-4}%. Таких элементов двадцать: Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi. (Все эти элементы, за исключением бериллия, имеют четные атомные номера — почему?)

Для элементов с одним преобладающим изотопом также в принципе возможно очень точное определение атомной массы, так как в этом случае вариации в изотопном составе или ошибки в его определении оказывают лишь малое влияние на результат ее масс-спектрометрического определения. Распространенность одного изотопа превышает 99% у девяти элементов (H, He, N, O, Ar, V, La, Ta, U), близок к этой группе углерод с 1,11% изотопа ^{13}C.

Установленные вариации изотопного состава в обычных образцах земного происхождения препятствуют более точному определению атомных масс 13 элементов, отмеченных символом r в таблице атомных масс. Для каждого из этих элементов (H, He, Li, B, C, N, O, Si, S, Ar, Cu, Sr, Pb) при определении его атомной массы в данном образце достижима более высокая точность, чем точность, приписываемая рекомендованному значению атомной массы, так как последняя должна соответствовать любому земному образцу, т.е. охватывать все известные вариации их изотопного состава. Например, для водорода достижимая в настоящее время погрешность масс-спектрометрического определения атомной массы близка к ±1 в шестой значащей цифре, но рекомендуемое значение 1,00794(±7) учитывает регистрируемые на Земле естественные вариации в содержании дейтерия. Наиболее вероятное значение для используемых в лабораториях химикатов (например, H_2O) равно 1,00797, но нужно принять во внимание, что используемый в лабораториях газообразный водород часто ненамеренно обедняется дейтерием в процессе его электролитического получения, и для таких образцов атомная масса близка к 1,00790. Напротив, сознательно предпринимаемое фракционирование с целью получения тяжелой воды (тысячи тонн ежегодно) или дейтерированных препаратов означает повышение атомной массы водорода вплоть до 2,014, и при работе с обогащенными дейтерием материалами нужна большая осторожность, чтобы предотвратить загрязнение им «нормальных» образцов.

О естественном непостоянстве атомной массы каждого из 13 элементов, отмеченных символом r, можно рассказать много интересного, и конечно, изучение вариаций изотопного состава оказывает ныне существенную помощь в расшифровке геохимической истории различных рудных тел. Например, атомная масса серы в месторождениях самородной серы Техаса и в сульфатных рудах заметно различается. В целом это различие для земных образцов достигает ±0,01. Поэтому рекомендованное значение атомной массы серы составляет 32,066(6), хотя точность определения атомной массы в индивидуальных образцах достигает ±0,00015. Вариации изотопного состава, как уже отмечалось, еще более выражены в случае бора, и фактическая атомная масса этого элемента колеблется между 10,809 и 10,812 в зависимости от того, находится ли его минеральный источник в Турции или в США.

Еще более обескураживающими являются те существенные изменения атомной массы, которые могут возникнуть в готовых (продажных) материалах вследствие непреднамеренных или незамеченных изменений изотопного состава (символ m в таблице атомных масс). В настоящее время такая ситуация уже сложилась для восьми элементов (H, Li, B, Ne, Cl, Kr, Xe, U), но вскоре к этому списку могут присоединиться и другие элементы, в первую очередь C, N и O. Отдельные изотопы Li, B и U или обогащенные ими препараты широко используются в технологии ядерных реакторов и при производстве вооружений, и ненужные отходы, обедненные целевым изотопом, иногда выбрасываются на рынок и продаются как «нормальный» материал. Так, ничего не подозревающий покупатель может приобрести соли лития, обедненные по изотопу ^{6}Li. Природное содержание этого изотопа 7,5%, но основные коммерческие поставщики поставляют на рынок литий, содер-

жащий всего 3,75% ^{6}Li, что изменяет атомную массу на 0,53%. По этой причине практически все доступные в настоящее время в США соединения лития в рассматриваемом отношении подозрительны, и получаемые при их использовании количественные данные потенциально ненадежны. Практика извлечения из отработанного ядерного топлива и поставки на рынок редких инертных газов, входящих в состав продуктов деления, также приводит к распространению образцов с аномальным соотношением изотопов. Эффект, оказываемый этими нарушениями изотопного состава, особенно на физико-химические расчеты, может быть весьма серьезным, и, даже если пока не занимать позицию алармиста, для элементов, отмеченных символом m в таблице атомных масс, следует постоянно иметь в виду возможность появления последствий подобных нарушений.

В следующем разделе обсуждается похожая проблема, возникающая в связи с радиоактивными элементами.

1.6.2. Проблема радиоактивных элементов

На элементы, содержащие радиоактивные нуклиды в числе своих природных изотопов, обязательно оказывает влияние изменение во времени их относительных концентраций, поэтому для таких элементов характерно постепенное изменение атомной массы. Является ли это изменение химически значимым, зависит от периода полураспада и относительной распространенности различных изотопов. Аналогичным образом, на фактическую концентрацию стабильных изотопов некоторых элементов (например, Ar, Ca и Pb) влияют их радиоактивные предшественники (т.е. ^{40}K, ^{238}U и др.), распад которых сопровождается образованием потенциально разных количеств стабильных изотопов рассматриваемых элементов. Наконец, некоторые элементы (такие как технеций, прометий и трансурановые элементы) синтезируются при ядерных реакциях, продуктом которых является только один изотоп. «Атомная масса» элемента поэтому зависит от того, какой именно изотоп был синтезирован, и сама концепция «нормальной» атомной массы здесь теряет смысл. Например, при получении технеция на циклотроне образуется ^{97}Tc ($t_{1/2} = 2,6 \cdot 10^6$ лет) с атомной массой 96,9064, тогда как из продуктов деления выделяют ^{99}Tc ($t_{1/2} = 2,11 \cdot 10^5$ лет) с атомной массой 98,9063, а наиболее долгоживущий изотоп этого элемента — ^{98}Tc ($t_{1/2} = 4,2 \cdot 10^6$ лет) с атомной массой 97,9072.

По меньшей мере 19 элементов, обычно не считающихся радиоактивными, фактически имеют естественно встречающиеся нестабильные изотопы. Следовые количества природных трития ^{3}H ($t_{1/2} = 12,33$ г) и ^{14}C ($t_{1/2} = 5730$ лет) не оказывают влияния на атомные массы этих элементов, хотя, разумеется, их наличие важно при обсуждении многих других проблем. Радиоактивность ^{40}K ($t_{1/2} = 1,28 \cdot 10^9$ лет) оказывает влияние на атомные массы дочерних элементов аргона (*K*-захват) и кальция (β^--распад), но не влияет существенно на атомную массу самого калия из-за низкого содержания этого изотопа (0,0117%). Периоды полураспада радиоактивных изотопов всех остальных 16 «стабильных» элементов больше 10^{10} лет, поэтому радиоактивность слабо влияет на атомные массы этих элементов даже в тех случаях, когда радиоактивны их наиболее распространенные изотопы, например ^{115}In ($t_{1/2} = 4,41 \cdot 10^{14}$ лет, распространенность 95,7%) или ^{187}Re ($t_{1/2} = 4,35 \cdot 10^{10}$ лет, распространенность 62,6%). Отметим все же, что в течение геологического времени в содержащих рений рудах в результате β^--распада ^{187}Re накапливается ^{187}Os, что приводит к образованию осмия с аномальной атомной массой, которая ближе к 187, чем к табличному значению 190,23(3). Впервые подобные изотопные нарушения были обнаружены у свинца. Более того, само открытие изотопов и правильное истолкование смысла этого понятия были существенно ускорены неопровержимым выводом Т. Ричардса на рубеже XIX и XX веков о том, что образцы свинца различного геологического происхождения, будучи химически идентичными, могут отличаться друг от друга по атомному весу. Теперь мы знаем, что возможные вариации атомной массы свинца охватывают почти весь интервал значений от 204 до 208. Элементы, для которых известны геологические образцы с аномальным изотопным составом, отмечены в таблице атомных масс символом g. Помимо уже обсуждавшихся Ar, Ca, Os и Pb такому непостоянству изотопного состава подвержены еще по меньшей мере 38 элементов, в частности Sr (вследствие β^--распада ^{87}Rb), Ra, Th и U. Еще один поразительный пример одновременного изменения атомной массы почти всех элементов центральной трети периодической системы стал известен недавно благодаря открытию доисторического природного ядерного реактора Окло в Африке (см. т. 2, с. 574). К счастью, рудник в

Окло используется только как источник урана и поэтому не оказывает влияния на изотопный состав рыночных образцов других вовлеченных в эту природную аномалию элементов.

В заключение следует сказать, что в результате действия факторов, рассмотренных в этом и предыдущем разделах, атомные массы только 20 мононуклидных элементов могут рассматриваться как «природные постоянные». Для всех остальных элементов потенциально возможно непостоянство атомных масс, а в некоторых случаях изменение атомной массы реально достигает такой степени, что может влиять на надежность результатов даже самых обычных измерений.

Литература

1 J. Silk, *The Big Bang: The Creation and Evolution of the Universe,* 2 edn., W.H. Freeman, New York, 1989, 485 pp. J.D. Barrow, J. Silk, *The Left Hand of Creation: The Origin and Evolution of the Expanding Universe*, Heinemann, London, 1984, 256 pp. E.W. Kolb, M.S. Turner, *The Early Universe*, Addison-Wesley, Redwood City, CA, 1990, 547 pp.

2 R.W. Wilson, The cosmic microwave background radiation, pp. 113–133 in *Les Prix Nobel 1978*, Almqvist & Wiksell International, Stockholm, 1979. A.A. Penzias, The origin of the elements, pp. 93–106 in *Les Prix Nobel 1978* (см. также *Science,* **105**, 549–554 (1979)).

3 И.С. Шкловский, Звезды: их рождение, жизнь и смерть. М., 1975. M. Harwit, *Astrophysical Concepts* (2nd edn) Springer Verlag, New York, 1988, 626 pp.

4 D.H. Clark, F.R. Stephenson, *The Historical Supernovae*, Pergamon Press, Oxford, 1977, 233 pp. L.A. Marshall, *The Supernova Story*, Plenum Press, New York, 1989, 276 pp. P. Murdin, *End in Fire: The Supernova in the Large Magellanic Cloud*, Cambridge University Press, 1990, 253 pp.

5 D.N. Schramm, R. Wagoner, Element production in the early universe, *A. Rev. Nucl. Sci.,* **27**, 37–74 (1977).

6 E.M. Burbidge, G.R. Burbidge, W.A. Fowler, F. Hoyle, Synthesis of the elements in stars, *Rev. Mod. Phys.,* **29**, 547–650 (1957). На этот основополагающий обзор опираются все последующие работы.

7 L.H. Aller. *The Abundance of the Elements*, Interscience, New York, 1961, 283 pp.

7a L.H. Ahrens (ed.), *Origin and Distribution of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1979, 920 pp.

8 R.G. Taylor, *The Origin of Chemical Elements*, Wykeham Publications, London, 1972, 169 pp.

9 W.A. Fowler, The quest for the origin of the elements (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **23**, 645–671 (1984).

10 H. Reeves, Origin of the light elements, *A. Rev. Astron. Astrophys.,* **12**, 437–469 (1974).

11 K. Crosswell, *New Scientist*, 9 Nov. 1991, 42–48.

12 N.N. Greenwood, Atomic weights, Ch. 8 in Part I, Vol 1, Section C, of Kolthoff and Elwing's *Treatise on Analytical Chemistry*, pp. 453–478, Interscience, New York, 1978. Этот наиболее полный обзор истории и техники определения атомных весов содержит также полный библиографический список докладов Комиссии по атомным весам.

13 IUPAC Inorganic Chemistry Division, Atomic Weights of the Elements 1995, *Pure Appl. Chem.,* **68**, 2339–2359 (1996).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

2 Химическая периодичность и периодическая система

2.1. Введение

Концепции химической периодичности принадлежит центральное место при изучении неорганической химии. Ни одно другое обобщение не может соперничать с периодической системой элементов по способности систематизировать и рационально объяснять известные и предсказывать новые химические факты, а также предлагать перспективные направления дальнейших исследований. В настоящее время химическая периодичность и периодическая система нашли естественную интерпретацию на основе современных представлений об электронном строении атома, но они играли решающую роль и на рубеже XIX и XX вв. при объяснении таинственных явлений радиоактивности и квантовых эффектов, которые в конечном счете привели к созданию Бором теории атома водорода. В связи со столь большим значением идеи периодичности, по-видимому, неудивительно, что на эту тему после знаменитых работ Менделеева (1869 г.) написано бесчисленное количество статей и книг и предложено около 700 форм периодической таблицы, которые можно подразделить на 146 различных типов и подтипов [1–3]. Краткий обзор истории развития представлений о периодичности приведен в дополнении 2.1.

Не имеет смысла говорить о какой-то единственной *самой лучшей* форме периодической таблицы, так как выбор формы таблицы зависит от ее назначения. Некоторые формы особо подчеркивают химические соотношения и валентность, другие — электронную конфигурацию атомов элементов или зависимость длины периодов от уровней и подуровней атомной структуры. Для наших целей наиболее удобна так называемая длиннопериодная форма таблицы с отдельными строками для лантанидов и актинидов (см. форзац). В течение последнего десятилетия проходили оживленные дебаты о том, как лучше нумеровать группы таблицы, мы в этой книге приняли схему нумерации групп цифрами от 1 до 18, рекомендованную ИЮПАК [3].

В следующих разделах этой главы рассматриваются:

а) интерпретация периодического закона с точки зрения электронного строения атомов;
б) использование периодической системы и построенных на ее основе графических зависимостей для систематизации изменений в физических и химических свойствах и обнаружения возможных ошибок, аномалий и противоречий;
в) использование периодической системы для предсказания новых элементов и соединений и выбора новых направлений исследований.

2.2. Электронное строение атомов [4]

Вездесущий электрон был открыт Дж.Дж. Томсоном в 1897 г., т.е. более чем через 25 лет после работ Д.И. Менделеева и Лотара Мейера о химической периодичности, однако прошло еще 20 лет, прежде чем Г. Льюис и затем И. Ленгмюр соединили электрон с понятиями валентности и химической связи. Дальнейшее уточнение происходило на основе волновой механики и теории молекулярных орбиталей, а отношения «симбиоза» между экспериментом и теорией продолжаются и поныне. Следует, однако, всегда помнить, что неправильно «выводить» известные химические явления из теоретических моделей. Действительная

роль принятых в данное время моделей состоит в том, чтобы интерпретировать факты и предлагать новые эксперименты, и, если того потребуют новые результаты, они должны быть модифицированы, отброшены или заменены другими. Теории никогда не могут быть доказаны экспериментом — только опровергнуты, лучшее, что можно сказать о теории, — это то, что она согласуется с большим массивом данных, логически правильно их интерпретирует и служит плодотворным источником предсказания новых фактов и постановки новых экспериментов.

Современные взгляды на электронное строение атомов основаны на множестве экспериментальных результатов и теоретических моделях, которые с достаточной полнотой обсуждаются во многих элементарных учебниках. Коротко говоря, атом состоит из центрального массивного положительно заряженного ядра, окруженного более разреженной оболочкой из несущих отрицательный заряд электронов. Ядро состоит из нейтронов ($^1_0$n) и протонов ($^1_1$p, т.е. $^1_1H^+$) — частиц приблизительно одинаковой массы, прочно соединенных друг с другом силовым полем мезонов. Число протонов в ядре (Z) называется атомным номером, оно вместе с числом нейтронов (N) определяет атомную массу нуклида ($A = N + Z$). Все атомы данного элемента содержат одно и то же число протонов (Z), это число определяет положение элемента (т.е. его порядковый номер) в периодической таблице (Г. Мозли, 1913). Всем изотопам данного элемента присуще одно и то же значение Z, но они различаются числом нейтронов в их ядрах. Заряд электрона (e^-) равен по величине, но противоположен по знаку заряду протона, их массы соотносятся как 1 : 1836,1527.

Состояние электронов в атоме описывается четырьмя квантовыми числами, которые определяют их пространственное распределение, энергию и другие свойства (см. приложение 1, т. 2, с. 602).

Дополнение 2.1. Периодическая система Менделеева

Предшественники и продолжатели

1772	Л. Гитон де Морво составил первую таблицу «химически простых» веществ. А. Лавуазье использовал ее в своей книге «Начальный учебник химии», опубликованной в 1789 г.
1817–1829	И. Дёберейнер открыл несколько триад элементов и их соединений, в которых эквивалентный вес центрального элемента триады являлся средним из эквивалентных весов двух других элементов (например, CaO, SrO, BaO или NiO, CuO, ZnO).
1843	Л. Гмелин включил V-образное построение из 16 триад в 4-е издание своего «Справочника по химии».
1857	Ж. Дюма опубликовал таблицу 32 элементов из 8 колонок, показывающую взаимоотношения элементов.
1862	А. де Шанкуртуа впервые расположил элементы в порядке возрастания атомных весов; в публикации 1863 г. он придал этому ряду форму пространственной спирали, расположив сходные элементы друг под другом.
1864	Л. Мейер опубликовал таблицу валентностей для 49 элементов.
1864	У. Одлинг составил почти правильную таблицу, в 17 вертикальных колонках которой были размещены 57 элементов.
1865	Дж. Ньюлендс после двух лет работы над различными вариантами классификации элементов предложил закон октав; он также правильно предсказал атомный вес еще не открытого элемента германия
1868–1869	Л. Мейер построил кривую атомных объемов и составил периодическую таблицу (таблица опубликована лишь в 1895 г.).
1869	Д.И. Менделеев сформулировал свой периодический закон: «свойства элементов находятся в периодической зависимости от их атомных весов» и опубликовал несколько вариантов периодической таблицы, один из них содержал 63 элемента.
1871	Д.И. Менделеев усовершенствовал свою таблицу и предсказал открытие 10 элементов (ныне они известны как Sc, Ga, Ge, Tc, Re, Po, Fr, Ra, Ac и Pa). С поразительным предвидением он полностью описал свойства четырех из них (Sc, Ga, Ge, Po). Заметим, однако, что в то время было невозможно предсказать существование благородных газов или число лантанидов.
1894–1898	Лорд Рэлей, У. Рамзай и М. Траверс открыли и затем выделили благородные газы (He), Ne, Ar, Kr, Xe.
1913	Н. Бор объяснил форму периодической таблицы на основе своей теории строения атома и показал, что возможно существование лишь 14 лантанидов.
1913	Г. Мозли обнаружил закономерности в характеристических рентгеновских спектрах элементов, установил смысл атомного (порядкового) номера элемента Z и подтвердил правильность расположения элементов в периодической таблице.
1940	Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон синтезировали первый трансурановый элемент $_{93}$Np. Другие трансурановые элементы были синтезированы Г. Сиборгом с сотрудниками в течение следующих 15 лет.
1944	Г. Сиборг выдвинул актинидную гипотезу и предсказал существование в этой группе 14 элементов (вплоть до $Z = 103$).

Главное квантовое число n определяет энергетический уровень (или «оболочку»), к которому принадлежит электрон. Электроны с $n = 1, 2, 3, 4,...$ иногда обозначаются как K-, L-, M-, N-,... электроны. Орбитальное квантовое число l определяет форму пространственного распределения заряда электрона и одновременно его орбитальный угловой момент. Число возможных значений l для данного электрона зависит от главного квантового числа n; число l может принимать n целочисленных значений в интервале от 0 до $n - 1$. Электроны с $l = 0, 1, 2, 3,...$ обозначают как s-, p-, d-, f-,... электроны. Энергия электрона определяется, прежде всего, квантовым числом n, но для атомов и ионов, содержащих более одного электрона, она зависит также от числа l. Было найдено, что последовательность возрастания уровней энергии электрона определяется возрастанием суммы $n + l$; если два электрона характеризуются одним и тем же значением $n + l$, то более прочно связанным оказывается электрон с меньшим значением n.

Третье квантовое число m называется магнитным квантовым числом, так как только при наложении магнитного поля становится возможным определить внутри атома то направление, по отношению к которому может быть ориентирована орбиталь. Магнитное квантовое число может принимать $2l + 1$ целочисленных значений (т.е. $0, \pm 1, ..., \pm l$). Так, s-электрон на сферически симметричной орбитали обладает нулевым орбитальным угловым моментом и может иметь только одну ориентацию, но p-электрон может иметь три ориентации (которые часто принимают совпадающими с направлениями осей (x, y, z) декартовых координат). Аналогичным образом, имеется пять возможных ориентаций для d-орбиталей и семь — для f-орбиталей.

Четвертое квантовое число m_s по историческим причинам называют числом спинового углового момента. В релятивистской (четырехмерной) квантовой механике это квантовое число связано со свойствами симметрии волновой функции и может принимать одно из двух значений, обозначаемых как $+1/2$ и $-1/2$ или просто как α и β. Все электроны в атоме могут быть описаны посредством этих четырех квантовых чисел, и, как впервые было сформулировано В. Паули в его *принципе запрета* (1926 г.), каждый электрон в атоме должен иметь свой собственный набор четырех квантовых чисел.

Теперь мы можем убедиться в том, что существует прямое и простое соответствие между приведенным описанием электронной структуры атомов и формой периодической таблицы. Атом водорода — первого элемента таблицы — с одним протоном и одним электроном имеет в основном состоянии (т.е. в состоянии с наименьшей энергией) электронную конфигурацию $1s^1$ с равным нулю орбитальным угловым моментом. Атом гелия с $Z = 2$ имеет конфигурацию $1s^2$, и гелием завершается первый период, так как при $n = 1$ не существует никаких других комбинаций квантовых чисел кроме $l = m = 0$, $m_s = \pm 1/2$. Второй период начинается с лития ($Z = 3$), и его наименее прочно связанный электрон имеет конфигурацию $2s^1$. Эта ситуация повторяется в каждом из остальных периодов таблицы, при этом номер периода совпадает с главным квантовым числом наименее прочно связанного электрона в атоме открывающего период элемента. Видно также, что имеется прямое соответствие между различными блоками элементов в периодической таблице и электронной конфигурацией атомов: s-блок в ширину состоит из двух элементов, p-блок — из шести, d-блок — из десяти, f-блок — из 14, т.е. $2(2l + 1)$, множитель 2 появляется вследствие учета спина.

Поскольку химические (и физические) свойства элементов определяются электронной конфигурацией его атомов и в первую очередь конфигурацией его наименее прочно связанных электронов, химическая периодичность и форма периодической таблицы находят свое естественное объяснение с точки зрения электронного строения атомов.

2.3. Периодическое изменение свойств элементов [5, 6]

На сходство и общие закономерности в изменении *химических* свойств элементов начали обращать постепенно возрастающее внимание с конца XVIII в., тогда как периодические изменения их *физических* свойств оставались незамеченными приблизительно до 1868 г. Однако удобнее не следовать хронологии и рассмотреть сначала закономерности в изменении атомных и физических свойств.

2.3.1. Изменение атомных и физических свойств

На рис. 2.1 изображен современный вариант кривой атомных объемов Лотара Мейера: пики кривой заняты щелочными металлами, а центральные

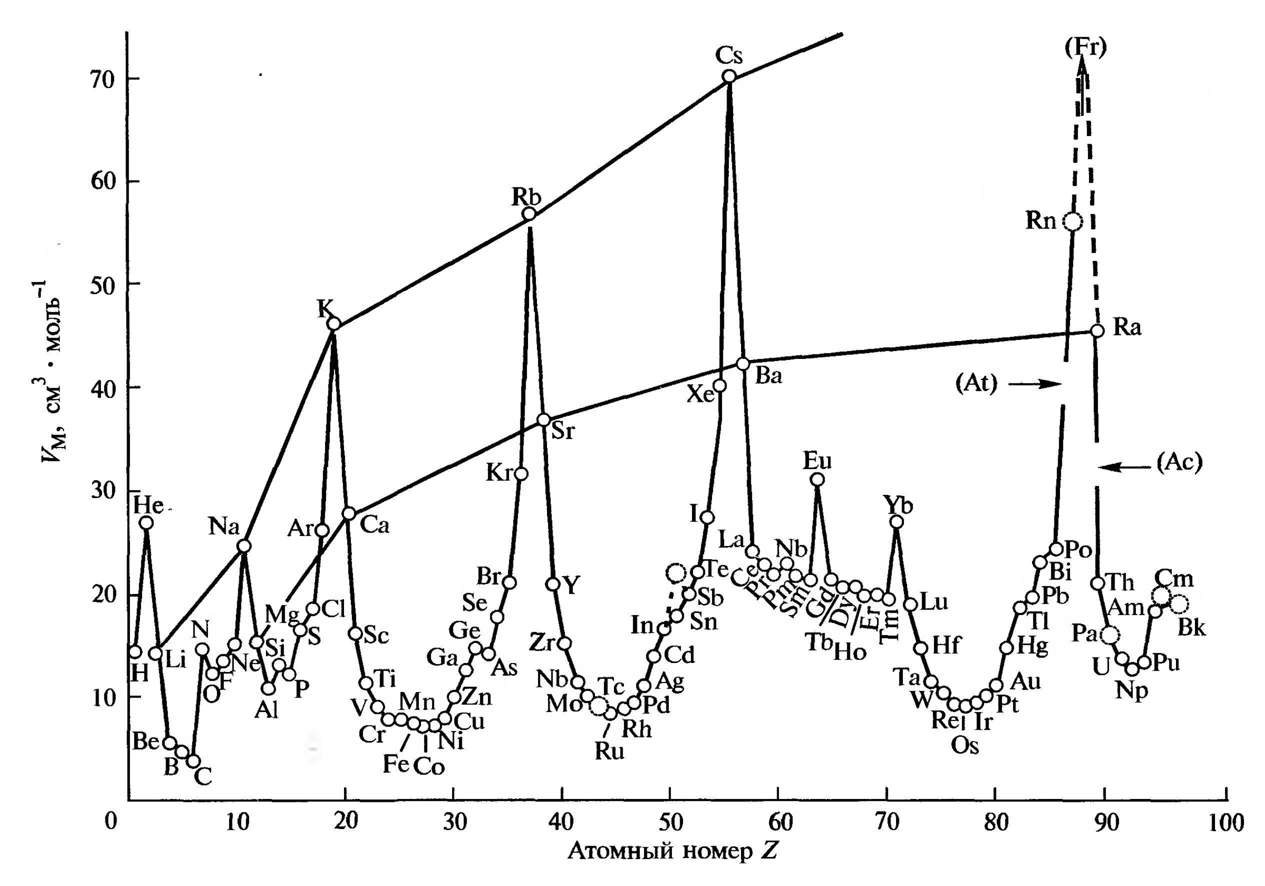


Рис. 2.1. Атомные (молярные) объемы элементов в твердом состоянии

элементы каждого периода (B, C, Al, Si; Mn, Fe, Co; Ru; Os) расположены в ее провалах. Такой вид кривой легко объясняется электронной теорией, так как каждый атом щелочного металла имеет лишь один электрон для связывания с восьмью ближайшими соседями, тогда как центральные элементы каждого периода имеют максимальное число электронов, способных участвовать в таком связывании. Элементы других групп попадают на соответствующие участки кривой в каждом периоде, и в нескольких группах наблюдается монотонный рост атомного объема с увеличением атомного номера. При более внимательном рассмотрении обнаруживается необходимость намного более детализированной интерпретации, чтобы учесть все особенности кривой, охватывающей твердые тела, сильно различающиеся по типу связей между составляющими их частицами. Обратите также внимание на аномальное (почему?) положение гелия и на локальные аномалии в положении европия и иттербия среди элементов семейства лантанидов (см. гл. 30). Аналогичные графики можно построить для атомных и ионных радиусов элементов. Кривая плотности элементов в твердом состоянии (рис. 2.2), как и следовало ожидать, является обращением кривой атомных объемов.

Более фундаментальное значение имеет график изменения первой энергии ионизации, т.е. энергии I_M, необходимой для удаления наименее прочно связанного электрона из нейтрального атома, находящегося в газовой фазе:

$$M(г) \longrightarrow M^+(г) + e^-; \quad \Delta H^\circ = I_M$$

Этот график, показанный на рис. 2.3, служит наиболее убедительной иллюстрацией существования различных квантовых уровней и подуровней, рассмотренных в предыдущем разделе. Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома водорода, равна 13,606 эВ (т.е. 1312 кДж на моль атомов H). Для He ($1s^2$) эта энергия увеличивается до 2372 кДж · моль$^{-1}$, так как положительный заряд ядра гелия вдвое больше заряда протона и избыточный заряд неполностью экранируется вторым электроном. Резкое уменьшение энергии ионизации при переходе к литию ($1s^22s^1$) обусловлено увеличением главного квантового числа от 1 до 2. Затем энергия ионизации несколько возрастает при переходе к бериллию ($1s^22s^2$), но не до такой степени, чтобы можно было ожидать появления у

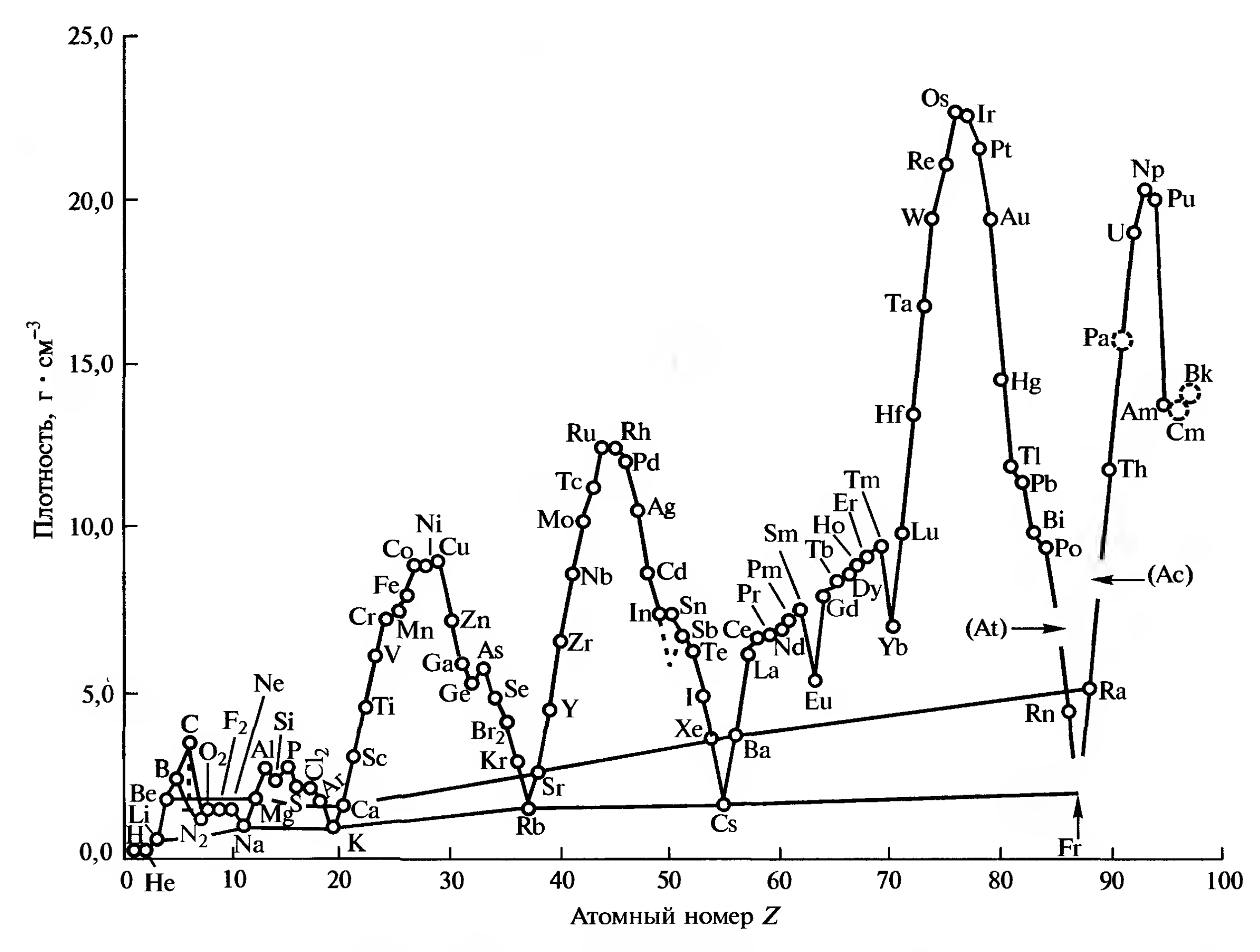


Рис. 2.2. Плотности элементов в твердом состоянии

бериллия свойств инертного газа. Дальнейший ход изменений энергии ионизации на рис. 2.3 можно интерпретировать следующим образом. Небольшое уменьшение I_M для бора ($1s^22s^22p^1$) обусловлено увеличением орбитального квантового числа l от 0 до 1, а аналогичное уменьшение между азотом и кислородом — усилением кулоновского отталкивания электронов при добавлении четвертого электрона к трем электронам, уже занявшим орбитали $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Затем энергия ионизации во втором периоде продолжает расти с увеличением Z до заполнения второй квантовой оболочки у неона ($2s^2\,2p^6$). Далее процесс полностью повторяется в третьем периоде от натрия ($3s^1$) до аргона ($3s^23p^6$), который, как и неон, оказывается на пике кривой, хотя третья квантовая оболочка здесь еще не заполнена ($3d$). Это объясняется тем, что при переходе к следующему элементу калию ($Z = 19$) электрон попадает на орбиталь $4s$ ($n + l = 4$), а не на одну из $3d$-орбиталей ($n + l = 5$). После кальция ($Z = 20$) начинает заполняться подуровень $3d$ и лишь затем $4p$ ($n + l = 5$, но значение n больше, чем для подуровня $3d$). Значение для химии особенностей рассмотренного здесь заполнения подуровней во втором и третьем периода́х и дальнейшего заполнения s-, p-, d- и f-подуровней подробно рассматривается в последующих главах. Пока же достаточно отметить, что химическая инертность легких благородных газов согласуется с их высокими энергиями ионизации, а крайне высокая химическая активность щелочных металлов (так же как и их способность окрашивать пламя) легко объясняются низкими значениями энергии ионизации.

Электроотрицательность элементов также характеризуется хорошо выраженной периодичностью, хотя само понятие электроотрицательности в том виде, в котором оно было введено Л. Полингом [7], является скорее качественным: «Электроотрицательность — это способность атомов *в молекуле* притягивать к себе электроны». Следует ожидать, что определенная таким образом электроотрицательность элемента будет в некоторой степени зависеть не только от природы других атомов, с которыми

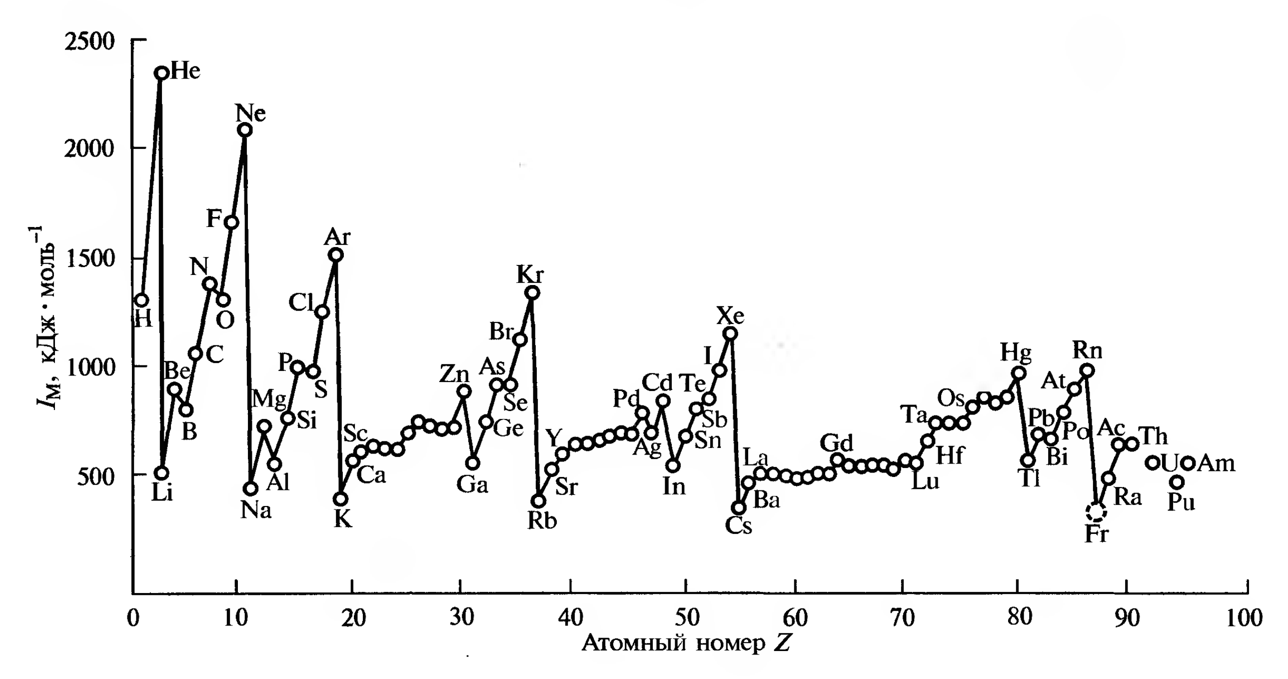


Рис. 2.3. Первые энергии ионизации элементов

атом данного элемента связан в молекуле, но и от его координационного числа и степени окисления; так, например, электроотрицательность данного атома увеличивается при повышении его степени окисления. Однако эти эффекты не заслоняют основных закономерностей. Л. Полингом, Р. Малликеном, А. Оллредом и Е. Роховом, Р. Сандерсоном предложены различные шкалы электроотрицательности, и все они, в общем, близки друг к другу. Рис. 2.4, при построении которого использована шкала Полинга, иллюстрирует общие закономерности в изменении электроотрицательности. В пределах периода (например, в ряду от Li до F или от K до Br) электроотрицательность растет с увеличением атомного номера, а в пределах группы (например, от F до At или от O до Po) — уменьшается. Электроотрицательности посвящены многочисленные обзоры [8].

Многие другие свойства, например температуры плавления или кипения простых веществ, теплоты плавления и испарения, энергии атомизации и др., также изменяются периодически, что можно отобразить графически или с помощью кружков различного размера непосредственно на периодической таблице [6]. Аналогичным образом могут быть построены графики изменения свойств простых бинарных соединений элементов, например теплот образования, температур плавления и кипения различных гидридов, фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов, оксидов, сульфидов и т.д. [6]. При этом сразу же обнаруживаются общие закономерности и облегчается выбор соединений с нужными значениями данного свойства. Такие графики позволяют также применить интерполяцию для оценки неизвестных значений свойств того или иного соединения. Нельзя, однако, забывать, что при этом можно получить и неверный результат, во всяком случае, его можно использовать только как грубую предварительную оценку. Часто и с успехом для тех же целей используют и экстраполяцию, хотя она также может привести к ошибочному результату, особенно когда оцениваемая величина на самом деле определяется новыми или неожиданными эффектами. Классический пример — энергия диссоциации молекулы фтора, которую трудно определить экспериментально. В течение многих лет, опираясь на экстраполяцию в ряду иод, бром, хлор (151, 193 и 243 кДж · моль$^{-1}$ соответственно), ее считали близкой к 265 кДж · моль$^{-1}$, тогда как последние экспериментальные значения близки к 159 кДж · моль$^{-1}$ (см. гл. 17, т. 2). Появление подобных аномалий в данных, полученных из обсуждаемых графиков, указывает либо на неточность исходных экспериментальных значений, либо на неадекватность теории, либо на то и другое вместе.

2.3.2. Закономерности в изменении химических свойств

Химические свойства описывать количественно намного труднее, чем атомные и физические свойства, рассмотренные в предыдущем разделе. Тем

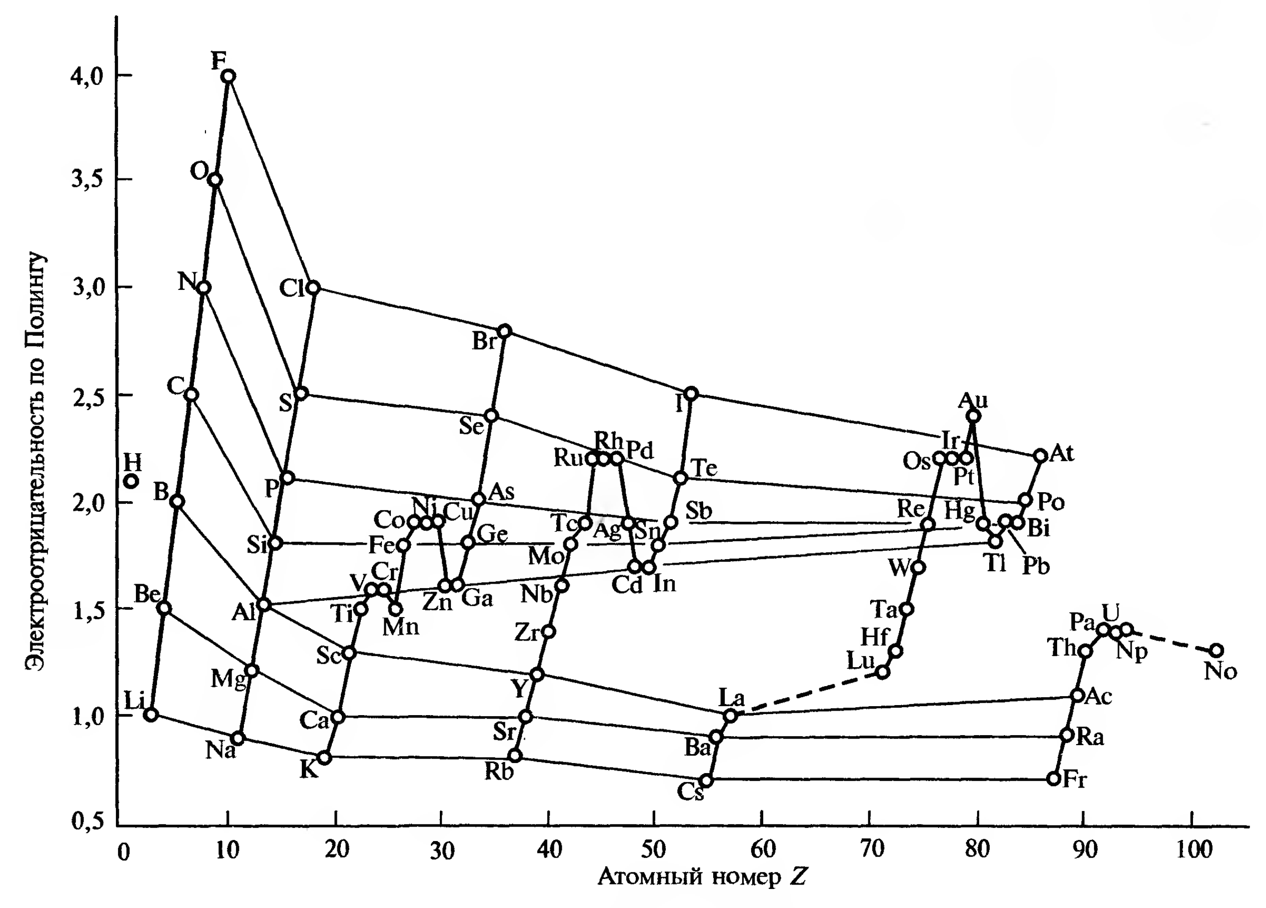


Рис. 2.4. Электроотрицательность элементов по Полингу

не менее общие закономерности в изменении химических свойств элементов также становятся вполне очевидными, если сравнивать элементы друг с другом в каждой группе и в каждом периоде. Эти вопросы подробно обсуждаются в последующих главах, здесь же нужно лишь определить некоторые основные понятия и коротко перечислить различные типы периодических закономерностей в поведении элементов, к которым мы будем часто возвращаться.

Наиболее характерным химическим свойством элемента является его валентность. Меры валентности различны, каждая из них имеет собственную область применения, где она удобна и полезна. Простые определения называют валентностью число атомов водорода, способных присоединиться к атому данного элемента при образовании бинарного соединения с водородом, или удвоенное число атомов кислорода, соединяющихся с атомом элемента при образовании оксида (оксидов). Тесная связь между стехиометрией простых соединений элемента и его положением в периодической системе была замечена уже при создании периодической системы. Водородные соединения элементов главных групп имеют формулу MH_n, где n связано с номером группы N соотношениями $n = N$ ($N \leq 4$) и $n = 18 - N$ при $N > 14$, т.е. валентность по водороду достигает максимума при $N = 4$. Валентность же по кислороду, проявляемая элементом в высших нормальных оксидах, напротив, постоянно увеличивается и прямым образом связана с номером группы: M_2O, MO, M_2O_3, ..., M_2O_7. Эти периодические закономерности находят естественное объяснение в модели электронного строения атомов и в простых теориях химической связи. При обсуждении формул более сложных химических соединений, содержащих более двух элементов, удобно определить «степень окисления» элемента как формальный заряд, остающийся на его атоме, если все другие атомы удалены в виде их нормальных ионов. Так, азот в хлориде аммония имеет степень окисления −3 $[NH_4Cl - (4H^+ + Cl^-) = N^{3-}]$, а марганец в перманганате {тетраоксоманганате(1−) калия} — степень окисления +7 $[KMnO_4 - (K^+ + 4O^{2-}) = Mn^{7+}]$. В Fe_3O_4 железо имеет среднюю степень окисления +2,67 [т.е. $(4 \cdot 2)/3$], что можно истолковать как сочетание $1Fe^{2+}$ и $2Fe^{3+}$. Следует подчеркнуть, что эти заряды имеют лишь формальный смысл, в

действительности атомы не имеют такого заряда. Добавим еще, что понятие степени окисления не особенно полезно при рассмотрении преимущественно ковалентных (например, органических) соединений или неорганических соединений с высокой степенью катенации, подобных S_7NH.

Периодичность в изменении степени окисления или валентности была особенно подчеркнута Менделеевым в одной из первоначальных форм его периодической системы, как это показано на рис. 2.5, при построении которого использована более современная информация. Вполне очевидные предсказательные и интерполяционные возможности такого графика более 100 лет служили ориентиром в химических экспериментах.

В последующих главах подробно обсуждаются следующие периодические закономерности в изменении химических свойств элементов.

1. «Аномальные» свойства элементов первого короткого периода (от лития до фтора) — см. гл. 4, 5, 6, 8, 11, 14 и 17.
2. «Аномалии» в рядах постпереходных элементов (от галлия до брома), обусловленные *d*-сжатием — см. гл. 7, 10, 13, 16 и 17.
3. Эффекты лантанидного сжатия — см. гл. 21–30.
4. Диагональное сходство между литием и магнием, бериллием и алюминием, бором и кремнием.
5. Так называемый эффект инертной пары (см. гл. 7, 10 и 13) и ступенчатое изменение степени окисления элементов главных групп сразу на две единицы (например, в ряду IF, IF_3, IF_5, IF_7).
6. Ступенчатое изменение степени окисления переходных элементов на одну единицу.
7. Изменения основности и электроположительности элементов — как вертикальные изменения в группах, так и горизонтальные изменения в периодах.
8. Изменения в типе химической связи в зависимости от положения элементов в периодической таблице и степени окисления данного элемента.
9. Изменения в устойчивости соединений и обусловленные этим закономерности в методах, используемых для извлечения элементов из их соединений.
10. Изменения в устойчивости координационных комплексов и электронодонорной способности в различных рядах лигандов.

2.4. Предсказание новых элементов и соединений

Ньюлендс (1864 г.) был первым, кто правильно предсказал существование «пропущенного элемента», когда он вычислил атомный вес элемента между кремнием и оловом. Оценка Ньюлендса (73) близка к современному значению 72,61 для германия (открытого К. Винклером в 1886 г.). Однако его метод обнаружения потенциальных триад был ненадежен, вследствие чего им были предсказаны несуществующие элементы между родием и иридием и между палладием и платиной. Предсказания Менделеева в 1869–1871 гг. были намного более обширными и надежными, что уже было отмечено в дополнении 2.1. Глубина его проницательности и сила его метода производят огромное впечатление даже сегодня, а в 1869 г., когда проблема была только что поставлена, они просто изумляли. В табл. 2.1 предсказанные Менделеевым свойства экасилиция сопоставлены с экспериментальными данными для германия. Столь же точно были предсказаны свойства экаалюминия (галлия) и экабора (скандия).

Из 26 остававшихся неоткрытыми элементов между водородом и ураном 11 были лантанидами, которые система Менделеева не могла в то время выделить из других элементов из-за их большого химического сходства и новых нумерологических особенностей, обусловленных заполнением 4*f*-орбиталей. В 1871 г. было надежно установлено существование лишь церия, тербия и эрбия, а все остальные лантаниды (за исключением прометия, синтезированного в 1945 г.) были выделены и идентифицированы в период с 1879 по 1907 гг. В это же время (1894–1898 гг.) были открыты никем не предсказанные благородные газы.

Четыре радиоактивных элемента были впервые выделены в малых количествах и идентифицированы на рубеже XIX и XX вв. Неоценимую помощь открытию каждого нового элемента оказывала глубина предсказания его химических свойств на основе периодической классификации. Мария Кюри идентифицировала полоний в 1898 г., позже в этом же году ею совместно с Пьером Кюри был выделен радий. За ними последовали актиний (А. Дебьерн, 1899 г.) и самый тяжелый благородный газ радон (Ф. Дорн, 1900 г.). Подробности этих открытий обсуждаются в последующих главах; в них рассказано также об открытии в XX в. протактиния (О. Ган и Лиза Майтнер, 1917 г.), гафния (Д. Костер и Д. Хевеши, 1923 г.),

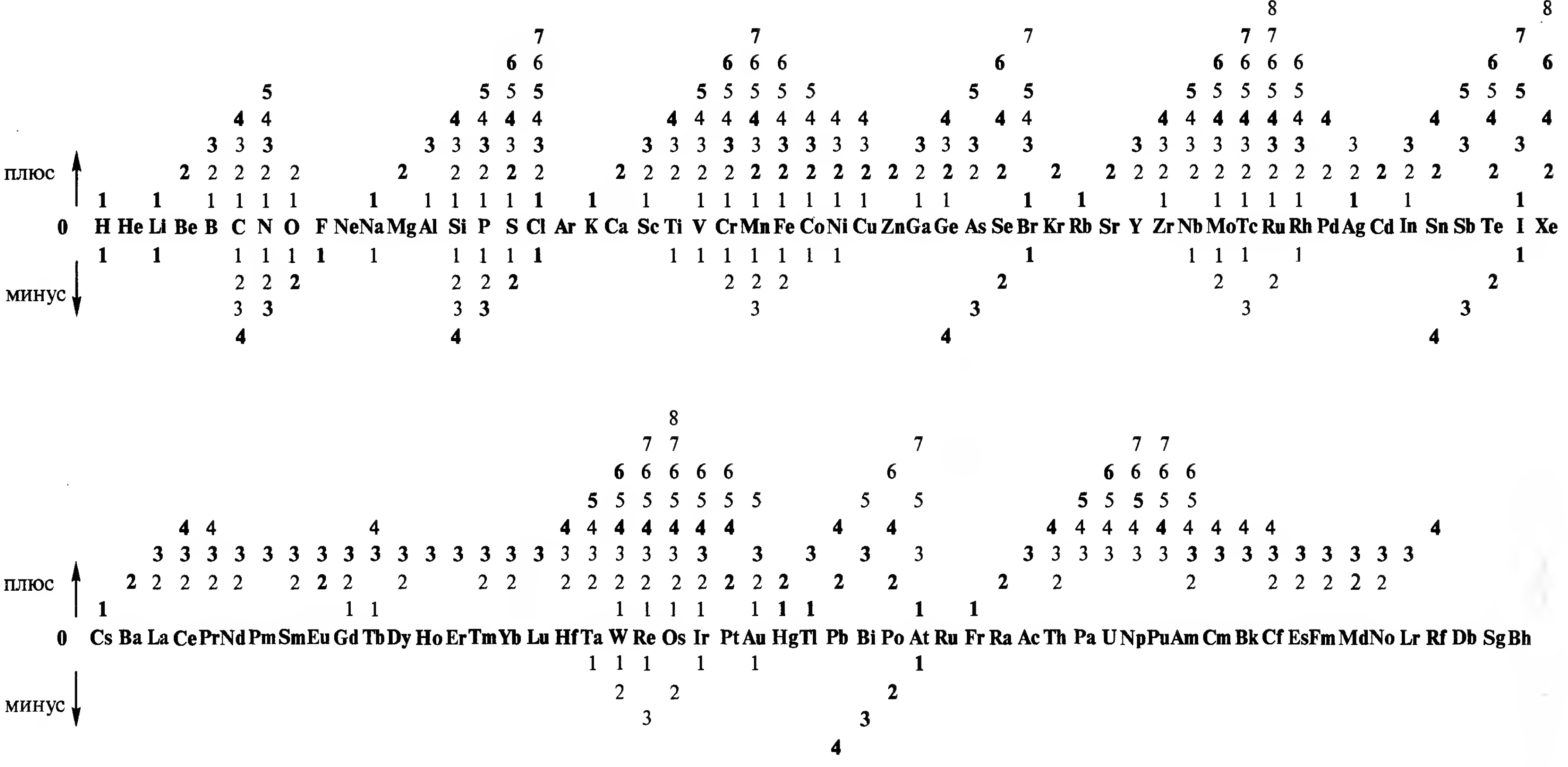


Рис. 2.5. Формальные степени окисления элементов, расположенные способом, предложенным в 1889 г. Менделеевым. Наиболее обычные степени окисления (включая нуль) выделены жирным шрифтом. Нецелочисленные значения степеней окисления, как в B_5H_9, C_3H_8, HN_3, S_8^{2+} и т.п., не включены

Таблица 2.1

Предсказания Менделеева (1871 г.) для экасилиция (М)		Наблюдаемые свойства (1995 г.) германия (открыт в 1886 г.)	
Атомная масса	72	Атомная масса	72,61(2)
Плотность (*d*), $г \cdot см^{-3}$	5,5	Плотность (*d*), $г \cdot см^{-3}$	5,323
Молярный объем, $см^3 \cdot моль^{-1}$	13,1	Молярный объем, $см^3 \cdot моль^{-1}$	13,64
Т. пл., °С	Высокая	Т. пл., °С	945
Теплоемкость, $Дж \cdot г^{-1} \cdot K^{-1}$	0,305	Теплоемкость, $Дж \cdot г^{-1} \cdot K^{-1}$	0,309
Валентность	4	Валентность	4
Цвет	Темно-серый	Цвет	Серовато-белый
М будет получен из MO_2 или K_2MF_6 по реакции с Na		Ge получен по реакции K_2GeF_6 с Na	
М будет слабо взаимодействовать с такими кислотами, как HCl, и будет устойчив по отношению к таким щелочам как NaOH		Ge не растворяется в HCl или в разб. р-рах NaOH, но реагирует с горячей конц. HNO_3	
М при нагревании будет образовывать MO_2 с высокой т. пл. и d = 4,7 $г \cdot см^{-3}$		Ge реагирует с кислородом, образуя GeO_2 (т. пл. 1086 °С, d = 4,228 $г \cdot см^{-3}$)	
М будет образовывать гидратированный MO_2, растворимый в кислоте и легко переосаждаемый из раствора		«$Ge(OH)_4$» растворяется в конц. кислоте и осаждается вновь при разбавлении или добавлении основания	
MS_2 будет нерастворим в воде, но растворим в растворе сульфида аммония		GeS_2 нерастворим в воде и разб. кислотах, но легко растворим в р-ре сульфида аммония	
MCl_4 будет летучей жидкостью с т. кип. немного ниже 100 °С и d = 1,9 $г \cdot см^{-3}$		$GeCl_4$ — это летучая жидкость с т. кип. 83 °С и d = 1,8443 $г \cdot см^{-3}$	
М будет образовывать MEt_4 с т. кип. 160 °С		$GeEt_4$ кипит при 185 °С	

рения (В. Ноддак, Ида Такке и О. Берг, 1925 г.), технеция (К. Перье и Э. Сегре, 1937 г.), франция (Маргарита Перей, 1939 г.) и прометия (Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориелл, 1945 г.).

Следующая группа новых элементов — трансурановые элементы. Они были искусственно синтезированы в ядерных реакциях, первый из них был открыт в 1940 г. Их положение в периодической таблице подробно обсуждается в гл. 31, поэтому мы не будем здесь касаться этого вопроса. Сегодня, вероятно, более всего поражают воображение до сих пор не подтвержденные предсказания свойств не существующих пока сверхтяжелых элементов [9]. Элементы до лоуренсия (Z = 103) относятся к актинидам (5*f*), а со 104-го элемента начинается 6*d*-переходный ряд. Пока синтезированы лишь элементы 104–112 [10], и, поскольку все еще нет согласия о тривиальных наименованиях некоторых из этих элементов (см. т. 2, с. 596–597), мы будем обозначать их атомными номерами. Схема систематического наименования новых элементов была одобрена ИЮПАК еще в 1977 г., но она редко используется работающими в этой области учеными. Схема предлагает пользоваться трехбуквенными символами, связанными с атомным номером элемента посредством кода:

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
nil	un	bi	tri	quad	pent	hex	sept	oct	enn

Предложенные наименования и символы можно использовать для элементов с атомным номером 110 и выше до тех пор, пока международным научным сообществом не будут приняты согласованные тривиальные названия этих элементов. Итак, 110-й элемент — это un-un-nilium (Uun), 111-й — un-un-unium (Uuu), 112-й –un-un-bium (Uub). По мере роста Z эти элементы становятся все более неустойчивыми по отношению к α-распаду или спонтанному делению, периоды их полураспада не превышают 1 с. Поэтому маловероятно, что химия этих элементов будет когда-либо детально изучена традиционными способами, хотя для всех них предсказаны энергии ионизации, температуры плавления и кипения, плотности, атомные и металлические радиусы и т.п. Следует ожидать, что элемент 112 или экартуть завершит ряд 6*d*-переходных элементов, и за ним должны следовать элементы 113–120 с конфигурациями 7*p* и 8*s*. Современные теории строения ядер предсказывают «остров стабильности» вблизи элемента 114 с периодами полураспада порядка нескольких лет. Сейчас прилагается много усилий для получения этих элементов, при этом ожидается, что их степени окисления соответствуют общим закономерностям для элементов главных групп (например, для экаталлия с Z = 113 преимущественная степень окисления равна +1). Другие физические свойства были предсказаны посредством экстраполяции известных периодических законо-

мерностей. Постулировано также существование еще более тяжелых элементов, химия которых (если исходить из существующих теорий) вряд ли когда-нибудь будет изучена из-за очень малых предсказываемых времен их жизни. Рассчитанные уровни энергии для интервала $Z = 121$–154 позволяют ожидать появления не имеющего аналогов в периодической таблице семейства из восемнадцати $5g$-элементов, за которым должны последовать четырнадцать $6f$-элементов.

Помимо предсказания новых элементов и их вероятных свойств периодическая система совершенно неоценима как подсказчик плодотворных направлений исследований при синтезе новых соединений. Действительно, основанный на идее периодичности способ мышления теперь настолько укоренился в умах химиков, что они редко задумываются над тем, как необычайно трудна была бы их задача, если бы периодические закономерности были неизвестны. Именно способность предвидеть результат замены одного элемента или группы атомов в некотором соединении на другой элемент или группу позволяет эффективно планировать намеченную работу, хотя опытный химик всегда готов к тому, что в нее могут неожиданно вмешаться новые эффекты или непредусмотренные заранее факторы.

Развитие химии в течение двух-трех последних десятилетий позволяет привести типичные примеры сказанного выше:

1) химия металлоорганических соединений лития и таллия (гл. 4 и 7);
2) использование бороводородов в качестве лигандов (гл. 6);
3) системы растворителей и препаративная химия на основе межгалогенных соединений (гл. 17);
4) развитие химии ксенона (гл. 18);
5) переход от ферроцена к рутеноцену, дибензолхрому и др. (гл. 19, 25 и 23 соответственно);
6) развитие химии твердых тел.

Влияние плодотворного обобщения Менделеева охватывает, как мы видим, все современные направления химии элементов.

Литература

1 F.P. Venable, *The Development of the Periodic Law*, Chemical Publishing Co., Easton, Pa., 1896. Этот первый общий обзор содержит почти полную коллекцию опубликованных к тому времени периодических таблиц. J.W. Van Spronsen, *The Periodic System of the Chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1969, 368 pp. Превосходный современный обзор исторических событий, подготовивших открытие Менделеева.
2 E.G. Mazurs, *Graphic Representation of the Periodic System during One Hundred Years*, University of Alabama Press, Alabama, 1974. Исчерпывающая топологическая классификация более чем 700 форм периодической таблицы.
3 E. Fluck, *Pure Appl. Chem.*, **60**, 432–436 (1988); G.J. Leigh (ed.), *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 1990*, Blackwell, Oxford, 1990, 289 pp. («Красная книга»).
4 N.N. Greenwood, *Principles of Atomic Orbitals*, revised SI edition, Monograph for Teachers, No. 8, Chemical Society, London, 1980, 48 pp.
5 R. Rich, *Periodic Correlations*, W.A. Benjamin, New York, 1965, 159 pp.
6 R.T. Sanderson, *Inorganic Chemistry*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1967, 430 pp.
7 L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3570 (1932); *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn., pp. 88-107, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960. (Есть русский перевод 1-го изд.: Л. Паулинг, *Природа химической связи*. — М.: Госхимиздат, 1947.)
8 K.D. Sen, C.K. Jørgensen (eds.), *Structure and Bonding*, **66**, *Electronegativity*, Springer-Verlag, Berlin, 1987, 198 pp. J. Mullay, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5842–5847 (1984). R.T. Sanderson, *Inorg. Chem.*, **25**, 1856–1858 (1986). R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **27**, 734–740 (1988).
9 B. Fricke, Superheavy elements, *Structure and Bonding*, **21**, 89 (1975). Полный обзор предсказанной устойчивости и химических свойств элементов с атомными номерами от 104 до 184.
10 R.C. Barber, N.N. Greenwood, A.Z. Hrynkievicz, M. Lefort, M. Sakai, I. Ulehla, A.H. Wapstra, D.H. Wilkinson, *Progr. in Particle and Nuclear Physics*, **29**, 453–530 (1992); опубликовано также в *Pure Appl. Chem.*, **65**, 1757–1824 (1993). См. также разд. 31.4.

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

3 Водород

3.1. Введение

Водород — наиболее распространенный элемент во Вселенной. Он обычен и на Земле: занимает третье место в ряду по распространенности (после кислорода и кремния). На водород в химически связанной форме приходится около 15,4% всех атомов в земной коре и океанах. По массе это девятый по распространенности элемент (0,9%) и десятый (0,15%), если рассматривать только горные породы земной коры. Постепенное признание водорода химическим элементом в течение XVI и XVII вв. составляет часть тех нередко невразумительных и запутанных экспериментов, которые были проведены в период превращения химии из алхимии в современную науку [1]. Почти до конца XVIII в. этот элемент был неразрывно связан с концепцией флогистона, и Г. Кавендиш, выделивший и идентифицировавший, как принято считать, этот газ в 1766 г. и окончательно установивший, что вода является соединением кислорода и водорода, в январе 1784 г. сообщал Королевскому обществу о своих открытиях в следующих словах: «По-видимому, имеются все основания полагать, что дефлогистированый воздух — это просто вода, лишенная своего флогистона, а вода состоит из дефлогистированного воздуха, соединенного с флогистоном».

Непреходящее значение водорода в развитии экспериментальной и теоретической химии иллюстрируется некоторыми важными датами в дополнении 3.1.

Г. Дэви после изучения галогеноводородных кислот признал водород неотъемлемым элементом любых кислот вообще, с тех пор теории кислот и оснований играют в химии очень важную роль. Другие значительные вехи таковы: теория электролитической диссоциации С. Аррениуса и В. Оствальда, созданная в 1880-х гг.; введение С. Сёренсеном в 1909 г. шкалы pH для концентрации ионов водорода; теория титрования кислот и оснований и теория индикаторов; введенная И. Брёнстедом в 1923 г. плодотворная концепция кислот и сопряженных с ними оснований как доноров и акцепторов протона соответственно (см. с. 53). Открытие орто- и пара-водорода в 1924 г. и последовавшее за ним в 1930-х гг. открытие тяжелого водорода (дейтерия) и трития расширили круг явлений, в изучение которых вовлечен этот элемент (с. 40–49). В более близкое к нам время метод спектроскопии ЯМР (впервые ядерный магнитный резонанс наблюдали в 1946 г. для ядер водорода) революционизировал изучение структурной химии и позволил изучать неизвестные ранее явления, например нежесткость, подвижность молекул. В это же время открытие комплексных гидридов металлов, например $LiAlH_4$, оказало сильное влияние на синтетическую химию и позволило легко и с высокими выходами получать новые классы соединений (с. 220). Самое важное соединение водорода, конечно, — вода; она подробно обсуждается на с. 577–588 в главе, посвященной кислороду. Фактически водород образует больше химических соединений, чем любой другой элемент, включая углерод, и поэтому обзор его химии должен был бы в сущности охватывать почти всю периодическую таблицу. Однако прежде чем мы приступим к этой задаче в разд. 3.4–3.7, целесообразно обсудить атомные и физические свойства различных форм водорода (разд. 3.2), перечислить основные методы его получения и промышленного производства и указать некоторые из его многочисленных областей применения (разд. 3.3).

3.2. Атомные и физические свойства водорода [2]

Несмотря на очень простую электронную конфигурацию ($1s^1$) водород может, как это ни парадоксально, существовать в более чем 50 различных формах, бóльшая часть которых хорошо изучена. Такое количество форм возникает, во-первых, из-за возможности существования в газовой фазе таких атомных, молекулярных и ионизированных частиц, как H, H_2, H^+, H^-, H_2^+, H_3^+..., H_{11}^+; во-вторых, из-за наличия трех изотопов ^1_1H, ^2_1H (D) и ^3_1H (T) существуют частицы D, D_2, HD, DT и т.д., и, наконец, благодаря ядерному спину существуют изомеры гомоядерных двухатомных частиц, т.е. орто- и пара-диводород, а также -дидейтерий и -дитритий[1)].

3.2.1. Изотопы водорода

Водород представлен в природе преимущественно атомами, ядром которых является протон. Кроме того, земной водород содержит около 0,0156% атомов дейтерия, в состав ядра которых входит также нейтрон, именно поэтому изменяется атомная масса водорода в разных образцах (см. с. 25). Добавление второго нейтрона приводит к неустойчивости ядра. Тритий радиоактивен, его период полураспада равен 12,33 лет, а испускаемые им β^--частицы обладают низкой энергией. Некоторые характерные свойства трех атомов приведены в табл. 3.1, возможности их использования при работе со стабильными изотопами или радиоактивными метками, а также в спектроскопии ЯМР вполне очевидны.

Молекулярная форма, диводород, представляет собой устойчивый бесцветный газ без запаха и вкуса с очень низкими температурами плавления и кипения. Соответствующие данные приведены в табл. 3.2, из которой видно, что для дейтерия и трития эти температуры значительно выше. Так, температура плавления T_2 выше температуры кипения H_2. Другие формы, подобные HD и DT, в общем характеризуются промежуточными свойствами. Так, температура плавления HD равна 16,60 K, температура кипения — 22,13 K, $\Delta H_{пл}$ — 0,159 кДж · моль$^{-1}$, $\Delta H_{исп}$ — 1,075 кДж · моль$^{-1}$, $T_{кр}$ — 35,91 K, $P_{кр}$ — 14,64 атм, $\Delta H_{дисс}$ — 439,3 кДж · моль$^{-1}$. Критическая температура $T_{кр}$ — это температура, выше которой газ не может быть превращен в жидкость при увеличении давления, а критическое давление $P_{кр}$ — это давление, требующееся для сжижения газа при критической температуре.

Из табл. 3.2 ясно также, что теплота диссоциации молекулы водорода исключительно высока, энергия связи H–H выше энергии почти любой другой одинарной связи. Этим обусловлена относительно низкая реакционная способность водорода при комнатной температуре. Заметное термическое разложение молекулы водорода происходит лишь при температуре выше 2000 K, при которой на атомы H приходится 0,081%. При 3000 K их доля увеличивается до 7,85%, а при 5000 K — до 95,5%. Атомарный водород можно,

Таблица 3.1. Атомные свойства водорода (протия), дейтерия и трития

Свойство	H	D	T
Относительная атомная масса	1,007825	2,014102	3,016049
Квантовое число ядерного спина	1/2	1	1/2
Ядерный магнитный момент, яд. магнетон[а)]	2,79270	0,85738	2,9788
Частота ЯМР при 2,35 Тл, МГц	100,56	15,360	104,68
Относительная чувствительность в спектре ЯМР (постоянное поле)	1,000	0,00964	1,21
Ядерный квадрупольный момент, м^2	0	$2{,}766 \cdot 10^{-31}$	0
Радиоактивная устойчивость	Устойчив	Устойчив	β^-, $t_{1/2}$ = 12,33 г[б)]

[а)] Ядерный магнетон $\mu_N = e\hbar/2m_pc = 5{,}0508 \cdot 10^{-27}$ Дж · Тл$^{-1}$.
[б)] $E_{макс}$ = 18,6 кэВ; $E_{ср}$ = 5,7 кэВ; пробег в воздухе ~6 мм; пробег в воде ~6 мкм.

[1)] Термин диводород (так же как диазот, дикислород и т.д.) используется, когда необходимо недвусмысленно указать, что речь идет о молекуле H_2 (или N_2, O_2 и т.д.), а не о соответствующем простом веществе или атоме элемента. Строго говоря, нужно использовать термин «дипротий», когда имеются в виду именно частицы H_2, и «диводород», когда имеется в виду неопределяемая более точно смесь изотопов, например та, которую можно получить из материалов с естественным изотопным составом. Аналогичным образом, следовало бы говорить «протон», когда речь идет именно об H^+, но «гидрон» в применении к неопределенной точно смеси изотопов.

Дополнение 3.1. Водород — некоторые значимые даты

1671	Р. Бойль обнаружил выделение горючего газа при действии разбавленной серной кислоты на железо; аналогичные наблюдения в XVII в. были сделаны и некоторыми другими учеными.
1766	Г. Кавендиш установил истинные свойства водорода, действуя различными кислотами на железо, цинк и олово; он доказал также, что водород намного легче воздуха.
1781	Г. Кавендиш показал количественными опытами, что при взрыве смеси водорода с кислородом образуется вода, которая, следовательно, не является элементом, как полагали прежде.
1782	А. Лавуазье предложил наименование *hydrogen* (от греческого ὕδωρ γείνομαι — рождающий воду).
1800	У. Николсон и А. Карлайль электролитически разложили воду на водород и кислород, которые затем при взрыве были снова превращены в воду.
1812–1815	Г. Дэви признал водород неотъемлемым элементом кислот вопреки Лавуазье, который считал таковым кислород (отсюда название *oxygen*, от греческого ὀξύς γείνομαι — рождающий кислоту).
1866	Т. Грэм открыл удивительно высокую растворимость водорода в палладии вслед за А. Сент-Клер Девилем и Л. Трустом, обнаружившими в 1863 г. диффузию водорода через нагретые до красного каления платину или железо.
1878	Водород обнаружен спектроскопически в хромосфере Солнца (Дж. Локьер).
1895	Жидкий водород впервые получен в количестве, достаточном для наблюдения мениска (Дж. Дьюар); до этого другие исследователи (1877–1885 гг.) наблюдали лишь образование тумана и мелких капелек.
1909	С. Сёренсен ввел в употребление шкалу pH для концентрации ионов водорода.
1912	Дж.Дж. Томсон масс-спектрометрически обнаружил H_3^+.
1920	У. Латимер и У. Роудбуш (а также М. Хаггинс в 1921 г.) ввели концепцию водородной связи.
1923	И. Брёнстед определил кислоту как частицу, способную терять протон: $A \rightleftharpoons B + H^+$.
1924	Р. Мекке спектроскопически открыл орто- и пара-водород, их квантовомеханическая интерпретация дана В. Гейзенбергом в 1927 г.
1929–1930	Несколькими авторами введена концепция квантовомеханического туннелирования в реакциях переноса протона (пока без экспериментальных доказательств).
1931	В. Хибер и Ф. Лейтерт синтезировали первый гидридокомплекс переходного металла.
1932	Спектроскопическое открытие дейтерия и разработка способов обогащения образцов этим изотопом газовой диффузией водорода и электролизом воды (Г. Юри, Ф. Брикведде, Дж. Мёрфи).
1932	Л. Гаммет ввел функцию кислотности H_0 для определения силы очень сильных кислот.
1934	Впервые бомбардировкой D_3PO_4 и $(ND_4)_2SO_4$ дейтронами по реакции $^2D + {}^2D = {}^3T + {}^1H$ получен тритий (М. Олифант, П. Хартек и Э. Резерфорд).
1939	Л. Альварес и Р. Корног обнаружили радиоактивность трития, предсказанную Т. Боннером в 1938 г.
1946	Впервые зафиксирован сигнал ЯМР на протонах в образцах вещества (Э. Пёрселл, Г. Торрей, Р. Паунд; Ф. Блох, В. Хансен, М. Паккард).
1947	Впервые синтезирован $LiAlH_4$, оказавшийся очень удобным восстановителем (А. Финхольт, А. Бонд, Г. Шлезингер).
1950	Тритий обнаружен в атмосферном водороде (Ф. Фальтингс и П. Хартек) и в 1951 г. в дождевой воде (У. Либби и др.).
1954	Взрыв первой водородной бомбы на атолле Бикини.
1960-е гг.	Группами Дж. Ола и Р. Гиллеспи систематически изучены сверхкислоты (в 10^7–10^{19} раз более сильные, чем серная кислота).
1966	В лаборатории Дж. Ола возник термин «магическая кислота» для неводной системы HSO_3F/SbF_5.
1976–1979	А. Симон обнаружил междоузельный атом H в HNb_6I_{11}; затем был обнаружен инкапсулированный (т.е. расположенный внутри полиэдра) атом H в полиядерных октаэдрических карбонилах, например в $[HRu_6(CO)_{18}]^-$ и $[HCo_6(CO)_{15}]^-$.
1984	Г. Кубас открыл устойчивые комплексы переходных металлов с дигаптто-диводородом (η^2-H_2).

однако, достаточно просто получить в тлеющем разряде при низком давлении, изучение реакций с его участием составляет важный раздел газовой химической кинетики. Теплоту рекомбинации атомов водорода используют в атомно-водородной горелке — диводород подвергают диссоциации в электрической дуге, а при последующей рекомбинации атомов на поверхности металла достигается температура около 4000 K, что позволяет осуществлять сварку даже таких тугоплавких металлов, как тантал и вольфрам.

3.2.2. Орто- и пара-водород

Все гомоядерные двухатомные молекулы, образованные нуклидами с ненулевым спином, должны обладать ядерно-спиновыми изомерами. Этот эффект был сначала обнаружен в диводороде, где он наиболее заметен, а затем установлен также для D_2, T_2, $^{14}N_2$, $^{15}N_2$, $^{17}O_2$ и др. Когда два ядерных спина параллельны (орто-водород), результирующее ядерное спиновое квантовое число S равно 1

Таблица 3.2. Физические свойства водорода, дейтерия и трития

Свойство[а)]	H_2	D_2	T_2
Температура плавления, К	13,957	18,73	20,62
Температура кипения, К	20,39	23,67	25,04
Теплота плавления, кДж · моль$^{-1}$	0,117	0,197	0,250
Теплота испарения, кДж · моль$^{-1}$	0,904	1,226	1,393
Критическая температура, К	33,19	38,35	40,6 (расчет)
Критическое давление, атм[б)]	12,98	16,43	18,1 (расчет)
Теплота диссоциации (при 298,2 К), кДж · моль$^{-1}$	435,88	443,35	446,9
Нулевая энергия, кДж · моль$^{-1}$	25,9	18,5	15,1
Межъядерное расстояние, нм	0,07414	0,07414	(0,07414)

[а)] Данные относятся к водороду нормального изотопного состава (т.е. содержащему 0,0156 ат.% дейтерия, преимущественно в форме HD). Все данные относятся к равновесной при комнатной температуре смеси орто- и пара-форм.
[б)] 1 атм = 101,325 кН · м$^{-2}$ = 101,325 кПа.

(т.е. 1/2 + 1/2), и это состояние трижды вырождено ($2S+1$). Когда два спина протонов антипараллельны, результирующий ядерный спин равен нулю, и это состояние не вырождено. Превращение одного состояния в другое сопряжено с запрещенным триплет-синглетным переходом и протекает медленно, если не ускорено каталитически взаимодействием с твердыми телами или парамагнитными частицами, которые разрывают или ослабляют связь Н–Н либо делают возможным магнитное возмущение. К типичным катализаторам относятся Pd, Pt, активный оксид Fe_2O_3, NO. Пара-водород (спины антипараллельны) имеет меньшую энергию, и это состояние преобладает при низких температурах. Выше 0 К (100% пара) равновесная концентрация орто-водорода постепенно возрастает до тех пор, пока при температуре выше комнатной не достигается определяемое статистическими весами обоих изомеров соотношение 3 орто: 1 пара, которому отвечает 25% пара-водорода. Типичные равновесные концентрации пара-водорода составляют 99,8% при 20 К, 65,4% при 60 К, 38,5% при 100 К, 25,7% при 210 К и 25,1% при 273 К (рис. 3.1). Отсюда следует, что вполне возможно получить практически чистый пара-водород, но невозможно получить образец диводорода с содержанием орто-водорода более 75%. В эксперименте наличие о-H_2 и п-H_2 проявляется чередованием интенсивности расположенных последовательно вращательных линий в тонкой

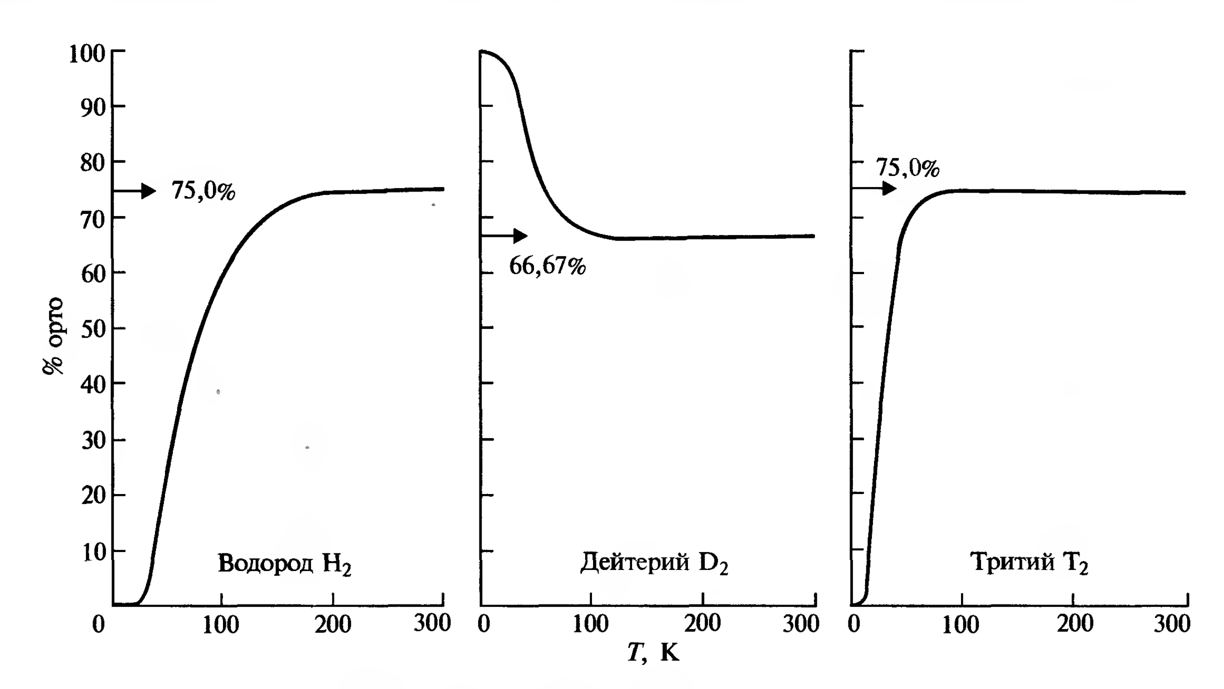


Рис. 3.1. Орто-пара-равновесия для H_2, D_2 и T_2

структуре электронной полосы спектра H_2. Наличием двух форм объясняется также необычная температурная зависимость теплоемкости газообразного водорода.

Такие же квантовые принципы применимы к орто- и пара-дейтерию. Но следует учитывать, что спиновое квантовое число дейтрона равно 1, а не 1/2, как у протона, поэтому система описывается статистикой Бозе–Эйнштейна, а не более знакомой нам статистикой Ферми–Дирака. По этой причине устойчивой низкотемпературной формой является орто-дейтерий, а при высокой температуре статистические веса форм определяет соотношение 6 орто: 3 пара, вследствие чего наиболее высокая равновесная концентрация пара-дейтерия при температурах выше 190 К составляет 33,3% (см. рис. 3.1). Тритий (спин 1/2) напоминает H_2, а не D_2.

Ядерно-спиновая изомерия влияет, хотя и слабо, почти на все физические свойства. Однако теплопроводность пара-водорода более чем на 50% превышает теплопроводность о-H_2, что дает естественную основу для анализа смесей. Температура плавления п-H_2 (содержащего всего 0,21% о-H_2) на 0,15 К ниже, чем для «нормального» H_2 (содержащего 75% о-H_2), и экстраполяция показывает, что температура плавления чистого (т.е. несуществующего) о-H_2 на 0,24 К выше, чем для п-H_2. Аналогичные различия наблюдаются для температур кипения, которые для «нормального» H_2 и о-H_2 составляют соответственно 20,39 и 20,45 К. Для дейтерия имеет место обратное соотношение: о-D_2 плавится на 0,03 К ниже и кипит на 0,04 К ниже чем «нормальный» D_2 (66,7% орто). Для других элементов эти эффекты еще меньше.

3.2.3. Ионизированные формы водорода

В этом разделе кратко рассмотрены протон H^+, гидрид-ион H^-, молекулярный ион H_2^+, трехатомная двухэлектронная частица H_3^+ и недавно открытые кластерные частицы H_n^+ [3, 4].

Энергия ионизации атома водорода высока (1312 кДж · моль$^{-1}$), в этом отношении он напоминает скорее галогены, а не щелочные металлы. После удаления 1*s*-электрона остается «голый» протон с радиусом всего лишь около $1,5 \cdot 10^{-6}$ нм, который не может быть реально существующей химической формой в конденсированной фазе. Однако и в растворах, и в твердых телах хорошо известны продукты его присоединения к другим частицам — H_3O^+, NH_4^+ и т.п. Сродство к протону молекулы воды и энтальпия растворения H^+ в воде (т.е. энтальпия гидратации иона H^+) оценивались многими авторами. Ниже приведены принятые в настоящее время типичные значения этих величин:

$$H^+(г) + H_2O(г) \longrightarrow H_3O^+(г); \quad -\Delta H \approx 710 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$H^+(г) \longrightarrow H_3O^+(aq); \quad -\Delta H \approx 1090 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Отсюда следует, что теплота растворения катиона оксония в воде составляет ~380 кДж · моль$^{-1}$, что находится между рассчитанными значениями для Na^+ (405 кДж · моль$^{-1}$) и K^+ (325 кДж · моль$^{-1}$). Реакции с переносом протона подробно рассматриваются в разд. 3.5.

Атом водорода подобно атомам щелочных металлов (ns^1) и галогенов (ns^2np^5) обладает сродством к электрону, т.е. в следующем процессе выделяется тепло:

$$H(г) + e^- \longrightarrow H^-(г); \quad -\Delta H_{расч} = 72 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Это сродство больше, чем для атома Li (57 кДж · моль$^{-1}$), но существенно меньше, чем для атома F (333 кДж · моль$^{-1}$). Гидрид-ион H^- имеет ту же электронную конфигурацию, что и атом гелия, но он намного менее устойчив, так как в нем два электрона должны удерживаться положительным зарядом одного протона. Гидрид-ион поэтому легко деформируем; это свойство составляет характерную черту его структурной химии (см. с. 70).

Частицы H_2^+ и H_3^+ имеют особое значение как модельные системы для теории химической связи. Молекулярный ион H_2^+ содержит два протона и один электрон и очень неустойчив даже в условиях газового разряда при низком давлении. Энергия диссоциации и межъядерное расстояние для этого иона сопоставлены ниже с соответствующими значениями для молекулы H_2 (в скобках):

$\Delta H_{дисс}$ 255 (436) кДж · моль$^{-1}$;

r(H–H) 0,106 (0,0742) нм

Трехатомный молекулярный ион H_3^+ впервые был обнаружен Дж.Дж. Томсоном в газовом разряде и позднее полностью охарактеризован масс-спектрометрически; относительной атомной массой 3,0235 он явно отличается от HD (3,0219) и трития (3,0160). «Наблюдаемая» трехцентровая двухэлектронная структура с геометрией равностороннего треугольника более устойчива, чем гипотетическая линейная структура. Относительная устойчивость различных частиц характеризуется следующими значениями энтальпии газофазных реакций:

$H + H + H^+ = H_3^+$; $-\Delta H = 855{,}9$ кДж · моль$^{-1}$

$H_2 + H^+ = H_3^+$; $-\Delta H = 423{,}8$ кДж · моль$^{-1}$

$H + H_2^+ = H_3^+$; $-\Delta H = 600{,}2$ кДж · моль$^{-1}$

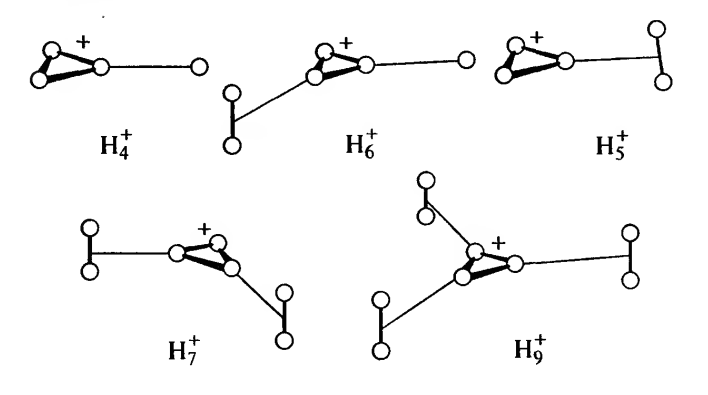
Ион H_3^+ представляет собой простейший возможный пример трехцентровой двухэлектронной связи (см. обсуждение связи в боранах на с. 156), а также модель дигапто-связывания лиганда η^2-H_2 (с. 50–53):

$$H{-}H + H^+ \longrightarrow \left[H_2 > H \right]^+ \text{ или } H{-}H \longrightarrow H^+$$

Недавно впервые обнаружено масс-спектрометрически и охарактеризовано семейство ионов H_n^+ с нечетными $n \leq 15$ и четными $n \leq 10$ [3, 4]. Частицы с нечетным числом атомов намного более устойчивы. Это иллюстрируется следующей таблицей, в которой в зависимости от n приведены относительные (по отношению к H_3^+) интенсивности I, наблюдавшиеся в одном из экспериментов с ионным источником высокого давления [3]:

n	1	2	3	4	5	6
$10^4 I$	160	50	**10 000**	4,2	4200	210
n	7	8	9	10	11	
$10^4 I$	3200	7,4	2600	18	34	

Строение частиц H_5^+, H_7^+ и H_9^+ связано со строением H_3^+: молекулы H_2 последовательно присоединяются в вершинах треугольника перпендикулярно к его плоскости; общим признаком H_4^+, H_6^+ и H_8^+ является дополнительный атом H, присоединенный к одной из вершин. Ниже показано несколько типичных структур. Строение высших членов ряда с $n \geq 10$ неизвестно, но возможно, что слабо связанные молекулы H_2 располагаются выше и ниже плоскости H_3^+. При 300 K энтальпии диссоциации H_5^+ (на H_3^+ и H_2) и H_7^+ (на H_5^+ и H_2) составляют соответственно 28 и 13 кДж · моль$^{-1}$ [4].



3.3. Получение, производство и применение [5, 6]

3.3.1. Водород

Водород можно получить при действии воды или разбавленных кислот на электроположительные металлы — щелочные, щелочноземельные, металлы 3-й и 4-й групп, лантаниды. Эти реакции протекают энергично, иногда даже со взрывом. Удобными лабораторными методами служат взаимодействие амальгамы натрия или металлического кальция с водой, а также цинка с соляной (хлороводородной) кислотой. Используют также реакцию алюминия или ферросилиция с водным раствором гидроксида натрия. Для получения небольших количеств водорода удобно использовать гидриды металлов, которые при действии воды выделяют вдвое больше водорода по сравнению с его содержанием в самом гидриде, например:

$$CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$$

Удобным источником водорода (и кислорода) является электролизер с подкисленной водой и платиновыми электродами. При получении водорода в больших количествах очень чистый продукт (> 99,95% H_2) может быть получен электролизом теплого водного раствора гидроксида бария с никелевыми электродами. Этот метод дорог, но становится экономически оправданным в промышленном масштабе, если он сочетается с производством хлора (и щелочи) (см. т. 2, с. 148). В других промышленных процессах используют эндотермическую реакцию водяного пара с углеводородами или коксом:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{1100\,^\circ C} CO + 3H_2$$

$$C + H_2O \xrightarrow{1000\,^\circ C} CO + H_2 \quad \text{(водяной газ)}$$

В обоих процессах CO может быть превращен в CO_2 при пропускании потока газов вместе с паром при 400 °C над катализатором — оксидом железа или кобальта, при этом образуется дополнительное количество водорода:

$$CO + H_2O \xrightarrow[\text{катализатор}]{400\,^\circ C} CO_2 + H_2$$

Эта реакция ($-\Delta G^\circ_{298} = 19{,}9$ кДж · моль$^{-1}$) может также осуществляться в водных растворах кислот при низкой температуре при участии гомогенных катализаторов [7]. Степень дальнейшей очистки

водорода зависит от того, для какой цели он используется.

Промышленное производство водорода более детально рассмотрено в дополнении 3.2. Больше всего водорода расходуется на синтез аммиака (см. с. 395); другие важнейшие направления использования — это каталитическое гидрирование ненасыщенных растительных масел при получении пищевых жиров (маргарина) и крупнотоннажное производство органических химикатов, в частности метанола:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{\text{кобальтовый}} MeOH$$

(оксосинтез или гидроформилирование). Прямое взаимодействие водорода с хлором — основной

Дополнение 3.2. Промышленное производство водорода

Для получения водорода можно использовать много реакций. Выбор зависит от объемов производства, требуемой чистоты продукта и доступности исходных материалов. Бóльшая часть водорода (~97%), производимого в промышленности, потребляется непосредственно на месте — в синтезе аммиака, на нефтехимических заводах и т.п. В то же время большое количество газа поступает на свободный рынок, например, только в США ежегодно ~$6,5 \cdot 10^{10}$ $м^3$ или 5,4 млн т. Небольшие генераторы водорода могут производить 100–4000 $м^3$ в час, заводы среднего размера — 4000–10 000 $м^3$ в час, большие заводы — 10^4–10^5 $м^3$ в час. При крупнотоннажном производстве водорода на химических комбинатах чаще всего используют паровую каталитическую конверсию природного газа или продуктов нефтепереработки. После десульфуризации (чтобы предохранить катализатор от отравления) сырье смешивают с промышленным паром и пропускают над катализатором (основной компонент — никель) при 700–1000 °С, чтобы необратимо превратить его в CO и H_2, например по реакции

$$C_3H_8 + 3H_2O \xrightarrow[\text{катализатор}]{900\ °C} 3CO + 7H_2$$

Протекают также две обратимые реакции, в результате чего образуется равновесная смесь H_2, CO, CO_2 и H_2O:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

Охлажденная до ~350 °С смесь газов поступает в высокотемпературный каталитический конвертер, где бóльшая часть CO превращается в CO_2 и H_2 по экзотермической реакции с H_2O. Выходящий газ после охлаждения до 200 °С направляют на низкотемпературную конверсию, после которой содержание CO снижается до 0,2 объемн.%. После охлаждения проводят поглощение CO_2 в орошаемом жидкостью абсорбере. Дальнейшее удаление CO и CO_2 до содержания не более 10^{-3}% может быть достигнуто метанированием при 350 °С. Если исходное сырье не содержало азота, чистота продукта на этой стадии составляет ~98%. В качестве альтернативы процессам низкотемпературной конверсии и метанирования можно использовать очистку водорода на молекулярных ситах при высоком давлении. Сита регенерируются адиабатическим снижением давления при обычной температуре, чистота продукта превышает 99,9%.

В настоящее время около 77% водорода получают из газа и нефтепродуктов, 18% — из угля, 4% — электролизом водных растворов, 1% приходится на другие источники. Так, водород в качестве побочного продукта образуется при электролизе рассола на предприятиях, производящих хлор и гидроксид натрия (см. т. 2, с. 148). Соотношение $H_2 : Cl_2 : NaOH$ задано стехиометрией, но именно этим обусловлена экономическая проблема, так как транспортировка больших количеств водорода слишком дорога. Проиллюстрируем масштаб проблемы: мировое производство хлора составляет около 38 млн т в год, что соответствует 1,05 млн т водорода или $1,3 \cdot 10^{10}$ $м^3$. Заводы, специально спроектированные для электролитического получения водорода как целевого продукта, используют стальные ячейки для электролиза и водный раствор гидроксида калия в качестве электролита. Ячейки могут работать при атмосферном давлении (ячейки Ноулса) или при 30 атм (ячейки Лонца).

Когда нужно получать относительно небольшое количество водорода, возможно в отдаленной местности, например на метеорологической станции, можно использовать легко транспортируемые небольшие генераторы водорода производительностью 1–17 $м^3$ в час. В таких генераторах эквимолярная смесь метанола и воды испаряется и при 400 °С пропускается над катализатором на основе хромитов (хроматов(III)), где она разлагается на водород и монооксид углерода; затем водяной пар реагирует с CO, образуя диоксид углерода и дополнительное количество водорода:

$$MeOH \xrightarrow[\text{катализатор}]{400\ °C} CO + 2H_2$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Смесь газов проходит далее через диффузионный сепаратор, состоящий из большого числа тонких и тонкостенных трубок, изготовленных из сплава палладия с серебром и плотно вставленных в корпус из нержавеющей стали. Высокая растворимость водорода в палладии хорошо известна (см. т. 2, с. 475), а его сплав с серебром используют для того, чтобы избежать нежелательных изменений размеров трубок при пропускании водорода и тем самым продлить срок службы сепаратора. На выходе из аппарата получают готовый к использованию холодный, чистый и сухой водород.

способ получения хлороводорода (см. т. 2, с. 160); в меньших, но все же существенных количествах водород используется для получения гидридов металлов и комплексных гидридов металлов (см. с. 68). В металлургии водород используют для восстановления оксидов до металлов (например, Mo, W) и создания восстановительной атмосферы. В настоящее время технически и экономически осуществимым становится также прямое восстановление железных руд при производстве стали. В относительно меньших количествах водород расходуется в водородно-кислородных и атомно-водородных горелках для сварки и резки металлов. Жидкий водород используют в пузырьковых камерах при изучении частиц с высокой энергией и как ракетное топливо (окислитель — кислород) при реализации космических программ. Газообразный водород потенциально может в будущем в больших количествах использоваться как топливо в двигателях внутреннего сгорания и в топливных элементах, если когда-нибудь получит развитие пока чисто умозрительная «водородная энергетика» (см. дополнение 3.3).

3.3.2. Дейтерий

Дейтерий всегда получают из тяжелой воды D_2O, которую в настоящее время производят в больших количествах электролитическим обогащением обычной воды [12, 13]. Обогащение характеризуется фактором разделения между газовой и жидкой фазами:

$$s = (H/D)_г/(H/D)_ж$$

Константа равновесия реакции обмена

$$H_2O + HD \rightleftharpoons HDO + H_2$$

при комнатной температуре близка к 3, и, если бы это был единственный эффект, s был бы равен 3. Однако природа металла, используемого в качестве материала для электродов, влияет на различные электродные процессы, улучшая разделение. В щелочных растворах при использовании многих металлов достигаются значения s в интервале 5,6–7, для платиновых катодов s возрастает до 13,9, для золота — еще выше. Используя большое число ячеек в каскаде и сжигая выделяющуюся смесь H_2/D_2, чтобы пополнять электролит в начальных ячейках каскада, можно в конечном счете достичь любой желаемой степени обогащения. Так, если начинать с обычной воды (0,0156% водорода в виде дейтерия), при $s = 5$ содержание дейтерия достигнет 10% после того, как первоначальный объем воды будет уменьшен в 2400 раз. Сокращение объема в 66 000 и в 130 000 раз потребуется для обогащения до 90% и 99% соответственно. Если фактор разделения равен 10, обогащение до 99% достигается при сокращении объема в ходе электролиза в 22 000 раз. Можно предварительно обогатить электролит до 15% дейтерия посредством химического обмена между H_2S и H_2O. После этого нужно всего лишь 40-кратное сокращение объема, чтобы получить тяжелую воду с содержанием дейтерия 99%. Другие способы обогащения — фракционная перегонка воды (которая при этом обогащается также ^{18}O), термодиффузия газообразного водорода, диффузия H_2/D_2 через палладий — в настоящее время используются редко.

Для определения содержания дейтерия в газообразном водороде или в воде предложено много методов. Для смесей H_2/D_2 можно использовать масс-спектрометрию и измерение теплопроводности в сочетании с газовой хроматографией при 77 К (на оксиде алюминия, активированном хлоридом марганца). Содержание дейтерия в тяжелой воде можно определить, измеряя ее плотность или показатель преломления, а также методом ИК-спектроскопии.

Дейтерий используется главным образом в качестве метки при изучении механизмов реакций и при кинетических исследованиях с целью определения изотопных эффектов [14]. Эти вопросы хорошо и с указанием необходимых ссылок обсуждаются в [Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1, pp. 99–116]. Дейтерированные растворители широко используются в протонном ЯМР, чтобы избежать помех от атомов водорода растворителей, дейтерированные соединения оказываются также полезными при проведении структурных исследований методом нейтронографии.

3.3.3. Тритий [15]

От двух других изотопов водорода тритий отличается своей радиоактивностью, и это сразу же указывает на области его потенциального использования и методы детектирования. Естественное содержание трития — примерно 1 атом на 10^{18} атомов водорода, это результат ядерных реакций, протекающих под действием космических лучей в верхних слоях атмосферы:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n = ^{3}_{1}H + ^{12}_{6}C$$

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{1}H = ^{3}_{1}H + \text{осколки}$$

$$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H = ^{3}_{1}H + ^{1}_{1}H$$

Дополнение 3.3. Водородная энергетика [6, 8–11]

Растущее осознание того, что мировые запасы угля и нефти конечны, а ядерная энергетика не может обеспечить все наши потребности в энергии, особенно если речь идет о небольших подвижных установках, например автомобилях, привело в последние десятилетия к активному поиску альтернативных решений. Одно из таких решений — это привлекательная во многих отношениях «водородная энергетика», которая подразумевает транспортировку и хранение энергии в виде жидкого или газообразного водорода. Энтузиасты указывают, что такое коренное изменение источника энергии, будучи, очевидно, весьма драматичным, отнюдь не является беспрецедентным и фактически уже случалось дважды на протяжении последних 100 лет. В 1880 г. дрова, служившие до этого времени основным источником энергии, были в значительной степени вытеснены углем, и ныне на них приходится всего ~2% общего мирового расхода энергии. Аналогичным образом в 1960 г. доля нефти в мировом энергетическом балансе превысила долю угля, и теперь на уголь приходится лишь 15% всей расходуемой энергии. (Заметим, однако, что это не означает снижения общего количества потребляемого угля: в 1930 г. оно составляло $14{,}5 \cdot 10^6$ баррелей в день в нефтяном эквиваленте и на него приходилось 75% всей потребляемой энергии, а в 1975 г. добыча угля выросла на 11% и достигла $16{,}2 \cdot 10^6$ баррелей в день, что составляло всего 18% общего мирового потребления энергии, которое само за это время выросло в 4,6 раза.) Не за горами еще одна подобная перемена, так как на ядерную энергию, которой в 1950 г. фактически не существовало как промышленного источника энергии, ныне приходится 16% мирового производства электричества, и ее доля в общем балансе энергии уже превзошла долю угля, а в XXI в. вполне может превзойти и долю нефти. Цель «водородной энергетики» как раз и состоит в том, чтобы превратить эту энергию не в электричество, а в водород; это устранит главный недостаток электричества — невозможность запасать его впрок, а также сократит стоимость передачи энергии.

Технологии для получения водорода в больших количествах путем электролиза и для его хранения уже существуют. Например, гигантские количества жидкого водорода постоянно хранятся в криогенных баках с вакуумной тепловой изоляцией для обеспечения космической программы США. Емкость одного такого бака превышает 3400 $м^3$. Жидкий водород можно транспортировать по шоссе или железной дороге в цистернах емкостью 75,7 $м^3$. Можно использовать также подземные хранилища того же типа, что используются в настоящее время для хранения смесей водорода с природным газом, и передавать водород по трубопроводам. В течение многих лет в США и Южной Африке эксплуатировались трубопроводы для передачи водорода на расстояния до 80 км, в Европе — на расстояния до 200 км. Предложены также способы хранения, основанные на использовании металлических сплавов. Например, $LaNi_5$ при комнатной температуре и давлении 2,5 атм поглощает до 7 моль атомов H на моль $LaNi_5$, в единице объема при этом содержится вдвое больше водорода, чем в жидком водороде. Другие подобные системы — это $Mg–MgH_2$, Mg_2Ni– Mg_2NiH_4, $Ti–TiH_2$, $TiFe–TiFeH_{1,95}$.

Преимущества водорода как топлива для автомобилей заключаются в большем запасе энергии на единицу веса топлива и в отсутствии вредных выбросов CO, CO_2, NO_x, SO_2, углеводородов, альдегидов и соединений свинца. Продукт сгорания водорода в двигателе представляет собой водяной пар, содержащий лишь следы оксидов азота. Некоторые обычные бензиновые двигатели внутреннего сгорания уже были просто и эффективно модифицированы для работы на водороде. Успешно испытаны также топливные элементы для производства электрической энергии, их коэффициент полезного действия достигал 70%, а для опытных образцов элементов, работающих при высоком давлении, даже 85%

Изучаются также способы неэлектролитического получения водорода. С химической точки зрения проблема состоит в том, как передать нужное количество свободной энергии молекуле воды, чтобы разложить ее. За последние несколько лет найдено около 10 000 таких термохимических циклов для расщепления воды. Большая часть их открыта с помощью компьютеров, хотя знаменательно, что наиболее перспективные из них были открыты, в первую очередь, благодаря интуиции химиков.

Начало, таким образом, положено. Кажется несомненным, что и далее, во всяком случае в течение некоторого времени, в этой области будут проводиться активные исследования, направленные на разработку безопасных и экономически выгодных источников водорода для его широкого использования в энергетике.

После испытаний термоядерного оружия, начатых на атолле Бикини в марте 1954 г., концентрация трития увеличилась в сотни раз, но в настоящее время она упала в результате запрещения испытаний оружия в атмосфере и естественного радиоактивного распада изотопа ($t_{1/2}$ = 12,33 лет).

Известно много реакций для искусственного получения трития, и в настоящее время он производится в больших масштабах при нейтронном облучения лития, обогащенного ^6Li, в ядерном реакторе:

$$^6_3Li + ^1_0n = ^4_2He + ^3_1H$$

Литий используют в виде сплава с магнием или алюминием, который удерживает в себе много образующегося трития, пока он не высвобождается при растворении облученного сплава в кислоте. Тритий можно также получать при нейтронном облучении обогащенного LiF при 450 °С в вакууме и последующем извлечении его из газообразных продуктов диффузией через палладиевую мембрану. Поскольку тритий в достаточно больших количествах производится для термоядерных устройств и исследований в области получения энергии за счет реакций ядерного синтеза, он теперь недорог и доступен также для мирных

исследований в количествах, измеряемых мегакюри[2)]. Наиболее удобный способ хранения газообразного трития состоит в превращении его по реакции с мелко раздробленным ураном в UT_3, из которого он легко высвобождается при нагревании выше 400 °C.

Тритий как радиоактивная метка имеет ряд важных преимуществ, помимо того что он является одним из наименее дорогих радиоизотопов. Как и ^{14}C, это чистый (без γ-излучения) низкоэнергетический β-излучатель. Излучение трития поглощается ~6 мм воздуха или ~6 мкм материала с плотностью 1 г · см$^{-3}$ (например, воды). Поскольку это расстояние обратно пропорционально плотности, оно сокращается до ~1 мкм в фотографической эмульсии ($\rho \approx 3{,}5$ г · см$^{-3}$), что делает тритий идеальным изотопом для авторадиографии высокого разрешения. Более того, тритий имеет очень высокую удельную активность. Масса трития, эквивалентная активности 1 Ки, равна всего 0,103 мг, и 1 ммоль T_2 имеет активность 58,25 Ки [1 Ки (кюри) = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Бк (беккерель); 1Бк = 1 с$^{-1}$]. Тритий — это один из наименее токсичных радиоизотопов, и защиты от него не требуется; однако должны быть приняты меры предосторожности против его попадания внутрь, и никакие работы с тритием не должны проводиться без установленного законом разрешения и необходимого радиохимического оборудования.

Тритий широко используют в гидрологии, чтобы следить за движением грунтовых вод и определять возраст различных водных масс. Его применяли при изучении адсорбции водорода на никелевом катализаторе для гидрирования этилена и самого процесса гидрирования, а также при изучении поглощения (абсорбции) водорода различными металлами. Авторадиографию широко используют для изучения распределения трития в многофазных сплавах, хотя при этом надо позаботиться о внесении поправки на почернение эмульсии за счет выделяемого образцом газообразного трития. Все чаще тритий применяют как метку при изучении механизмов реакций и их кинетики, а также в исследованиях по гомогенному катализу.

Получение меченых тритием органических соединений сильно упростилось, после того как К. Вильцбах в 1956 г. открыл, что тритий может быть введен в состав соединения просто при его выдерживании в газообразном тритии в течение нескольких дней или недель, так как β-излучение индуцирует реакции обмена между атомами водорода в соединении и тритием. Избыток газа можно затем использовать повторно, а тритированное соединение очистить хроматографически. Другой широко используемый общий метод состоит в каталитическом обмене в растворе с использованием тритированного раствора или газообразного трития. Этот метод отличается высоким радиохимическим выходом и пригоден при рутинном производстве соединений трития с высокой удельной активностью (> 50 мКи · ммоль$^{-1}$). Например, хотя ионы аммония относительно медленно обмениваются с D_2O, равновесие при обмене с тритием устанавливается практически мгновенно. Тритированные соли аммония поэтому могут быть легко приготовлены растворением соли в тритированной воде с последующим удалением воды испарением:

$$(NH_4)_2SO_4 + HTO \rightleftharpoons (NH_3T)_2SO_4 + H_2O \text{ и т.д.}$$

Для обмена с нелабильными атомами водорода в органических соединениях нужно использовать кислотно-основной катализ (или другие каталитические переносчики водорода, например палладий или платину). Этот метод обычно дает тритированные продукты с удельной активностью почти в 1000 раз больше, чем метод Вильцбаха, кроме того, он требует меньше времени (2–12 ч), а очистка продукта при его использовании упрощается.

Если требуются соединения, меченые каким-то специальным образом, может оказаться необходимым прямой химический синтез. При этом используют обычную технику препаративной химии, модифицированную для работы с небольшим количеством радиоактивных материалов. Исходным веществом служит газообразный тритий, изотопная чистота которого может превышать 98%. Тритированная вода может быть приготовлена каталитическим окислением трития над палладием или при восстановлении оксида металла:

$$2T_2 + O_2 \xrightarrow{Pd} 2T_2O$$

$$T_2 + CuO \longrightarrow T_2O + Cu$$

Заметим, однако, что чистую тритированную воду практически никогда не используют, так как 1 мл ее содержит 2650 Ки; она сама себя облучает со скоростью $6 \cdot 10^{17}$ эВ · мл$^{-1}$ · с$^{-1}$ (~10^9 рад · сут$^{-1}$), испытывает быстрый авторадиолиз и вызывает значительное радиационное повреждение растворенных в ней веществ. В химических синтезах и при реакциях обмена обычно достаточно использовать

[2)] См. также с. 25–26 о влиянии производства трития на атомную массу доступного в продаже лития в некоторых странах.

воду с содержанием трития 1% (580 мКи · ммоль$^{-1}$), чтобы получить соединение с удельной активностью по меньшей мере 100 мКи · ммоль$^{-1}$. Другие удобные реагенты для синтеза — это NaT, $LiAlH_3T$, $NaBH_3T$, $NaBT_4$, B_2T_6 и тритированные реактивы Гриньяра. Типичные препаративные реакции таковы:

$$LiH + T_2 \xrightarrow{350\,°C} LiT + HT$$

$$LiBH_4 + T_2 \xrightarrow{200\,°C} LiBH_3T + HT$$

$$4LiT + AlBr_3 \xrightarrow{\text{эфир}} LiAlT_4 + 3LiBr$$

$$B_2H_2 + T_2 \xrightarrow{55\,°C} B_2H_5T + HT$$

$$3NaBT_4 + 4BF_3 \cdot OEt_2 \longrightarrow 2B_2T_6 + 3NaBF_4$$

$$3T_2O(\text{г}) + P(CN)_3 \longrightarrow 3TCN + T_3PO_3$$

$$2AgCl + T_2 \xrightarrow{700\,°C} 2TCl + 2Ag$$

$$Br_2 + T_2 \xrightarrow{\text{УФ}} 2TBr$$

$$P(\text{красн.}) + I_2 + HTO \longrightarrow TI + HI + \ldots$$

$$NH_3 + T_2 \longrightarrow NH_2T + TH$$

$$Mg_3N_2 + 6T_2O \xrightarrow{100\,°C} 2NT_3 + 3Mg(OT)_2$$

$$M + \frac{x}{2}T_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} MT_x$$

Описано [16] приготовление и использование $LiEt_3BT$ и $LiAlT_4$ с максимальной удельной активностью (57,5 мКи · ммоль$^{-1}$).

3.4. Химические свойства

Водород представляет собой бесцветный газ без вкуса и запаха, почти нерастворимый в жидких растворителях. Химически при комнатной температуре он относительно инертен, хотя со фтором соединяется даже в темноте и легко восстанавливает водные растворы хлорида палладия(II):

$$PdCl_2(aq) + H_2 \longrightarrow Pd(\text{тв}) + 2HCl(aq)$$

Эту реакцию можно использовать как чувствительный тест на присутствие водорода. При более высоких температурах водород энергично, иногда даже со взрывом, реагирует со многими металлами и неметаллами, образуя соответствующие гидриды. Водород можно также активировать фотохимически, гетерогенными катализаторами (никель Ренея, Pd, Pt и др.) или с помощью гомогенных катализаторов гидрирования. В промышленном масштабе осуществляют каталитическое гидрирование многих органических соединений и гидроформилирование олефинов в альдегиды и спирты при высокой температуре и давлении (см. т. 2, с. 464) с использованием соединений кобальта как катализаторов:

$$RCH{=}CH_2 + H_2 + CO \longrightarrow RCH_2CH_2CHO$$

$$RCH_2CH_2CHO + H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CH_2OH$$

Еще более эффективен как катализатор гомогенного гидрирования комплекс $[RhCl(PPh_3)_3]$, позволяющий в бензольном растворе быстро восстанавливать алкены, алкины и другие ненасыщенные соединения при 25 °С и давлении 1 атм (см. т. 2, с. 459). Другой пример — процесс Габера, в котором для прямого синтеза аммиака из азота и водорода при высоких давлении и температуре используются катализаторы на основе металлического железа (см. с. 395).

Атом водорода имеет уникальную электронную конфигурацию $1s^1$, в соответствии с которой он может или присоединить электрон и образовать H^- с конфигурацией гелия $1s^2$, или отдать электрон и превратиться в протон H^+ (см. с. 43). Таким образом возникает поверхностное сходство как с галогенами, атомы которых могут присоединять электрон, приобретая конфигурацию инертного газа ns^2np^6, так и с щелочными металлами, которые могут терять электрон и переходить в M^+ (ns^2np^6). Однако, поскольку водород не имеет других электронов, он существенно отличается от каждой из этих групп, что оправдывает его помещение вне каждой из них. Например, протон настолько мал ($r \approx 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ нм по сравнению с обычными размерами атомов и ионов ~0,050–0,220 нм), что он не может существовать в конденсированных системах, не присоединившись к другому атому или молекуле. Перенос протона между химическими частицами составляет основу всех кислотно-основных явлений (см. разд. 3.5). Атом водорода также часто находится в тесной ассоциации с двумя другими атомами, образуя вместе с ними линейную группу; этот особенно важный тип взаимодействия называется водородной связью (см. разд. 3.6). Отметим еще присущую не только водороду, но являющуюся одним из его наиболее

характерных свойств способность проникать в металлы с образованием нестехиометрических гидридов, а также наличие во многих его соединениях нелинейных водородных мостиков. Эти свойства подробно обсуждаются в разд. 3.7 в связи с общей классификацией гидридов элементов. Вода как наиболее важное соединение водорода детально рассматривается на с. 577–588 в главе, посвященной кислороду.

3.4.1. Координационная химия водорода

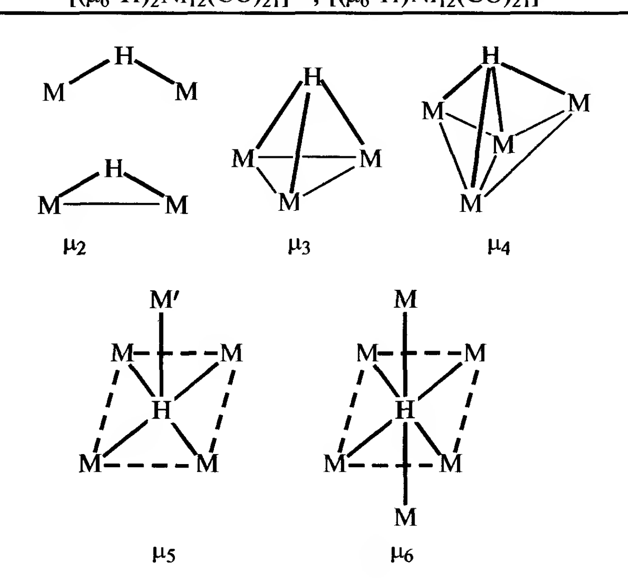
Вероятно, наиболее волнующим событием последнего времени в химии водорода стало открытие способности молекулы водорода выступать в полигидридах переходных металлов в роли дигаптолиганда η^2-H_2 (см. ниже). Даже сам атом водорода может, оказывается, образовывать соединения, в которых его координационное число (КЧ) равно не только 1 (как можно ожидать), но также 2, 3, 4, 5 и даже 6. Так возник богатый и неожиданно разнообразный раздел координационной химии. Мы рассмотрим сначала атом водорода, а затем молекулу H_2.

Чаще всего КЧ водорода равно 1, как в HCl, H_2S, PH_3, CH_4 и в большинстве других ковалентных гидридов и органических соединений. Различные способы образования мостиковых связей, в которых атом водорода имеет более высокие КЧ, показаны схематически на этой странице. В этих структурах М — это обычно переходный металл, но один или несколько из атомов М, особенно в случае μ_2- и иногда при μ_3-координации, может быть представлен элементом главных групп, например B, Al, C, Si, N и др. Типичные примеры приведены в табл. 3.3 [17–19]. Более полное обсуждение и необходимые ссылки даны в последующих главах при рассмотрении химии отдельных элементов.

Решающим экспериментом, наведшим на мысль, что молекула H_2 в комплексах с переходными металлами может выступать в роли дигапто-лиганда, явилось обнаружение [20] у растворенных в толуоле темно-пурпурных координационно ненасыщенных 16-электронных комплексов $[Mo(CO)_3(PCy_3)_2]$ и $[W(CO)_3(PCy_3)_2]$ (где Су — циклогексил) способности легко реагировать с H_2 (1 атм) при низких температурах. В результате этого процесса с выходом 85–95% осаждались желтые кристаллы состава $[M(CO)_3H_2(PCy_3)_2]$. Водород мог быть полностью удален из раствора при комнатной температуре частичным откачиванием или продуванием аргона.

Таблица 3.3. Стереохимия водорода

КЧ	Примеры
1	HCl, H_2S, PH_3, NH_4^+, BH_4^- и т.д.; $[HMn(CO)_5]$, $[H_2Fe(CO)_4]$, $[H_3Ta(C_5H_5)_2]$, $[H_4Cr(dmpe)_2]$, $[CoH_5]^{4-}$, $[H_6W(PR_3)_3]$, $[\{H_7Re(PR_3)_2\}_2Ag]^+$, $[H_8Re(PR_3)_3]^-$, $[ReH_9]^{2-}$
2	B_2H_6, $[Me_2NAlH_2]_3$, $[H_3BHCu(PMePh_2)_3]$, [*нидо*-$Ir(B_5H_8)(CO)(PPh_3)_2$], $[(CO)_5WHW(CO)_5]^-$, $[(C_5Me_5)Ir(\mu_2\text{-}H)_3Ir(C_5Me_5)]$
3	[*клозо*-$B_6H_6(\mu_3\text{-}H)$]$^-$, $[(\mu_3\text{-}H)Rh_3(C_5H_5)_4]$, $[(\mu_3\text{-}H)_4Co_4(C_5H_5)_4]$
4	$[(\mu_4\text{-}H)Ru_8(CO)_{21}H]^{2-}$
5	β-$Mg_2NiH_4(d_4)$ (1 «ковалентная» связь Ni—D 0,149 нм и 4 «ионных» связи Mg—D 0,230 нм)
6	$[HNb_6I_{11}]$, $[HRu_6(CO)_{18}]^-$, $[HCo_6(CO)_{15}]^-$, $[(\mu_6\text{-}H)_2Ni_{12}(CO)_{21}]^{2-}$, $[(\mu_6\text{-}H)Ni_{12}(CO)_{21}]^{3-}$



Окончательное подтверждение того, что эти комплексы действительно содержат η^2-H_2, было получено при рентгеноструктурном и нейтронографическом исследованиях при −100 °С их аналога с триизопропилфосфином вместо PCy_3, которые подтвердили «боковую» координацию молекулы H_2, как это показано на рис. 3.2 [21]. Впоследствии были синтезированы и детально изучены многие другие подобные соединения. Этой теме посвящены хорошие обзоры [22–24].

Существует два общих пути синтеза обсуждаемых здесь комплексов. Первый состоит в прямом введении молекулярного водорода или на незанятое координационное место в 16-электронном комплексе (как рассмотрено выше), или при замещении лиганда, например CO, Cl^-, H_2O, в координационной сфере 18-электронного комплекса. В последнем случае для облегчения реакции замещения может потребоваться облучение ультрафиолетом. Типичные примеры таковы:

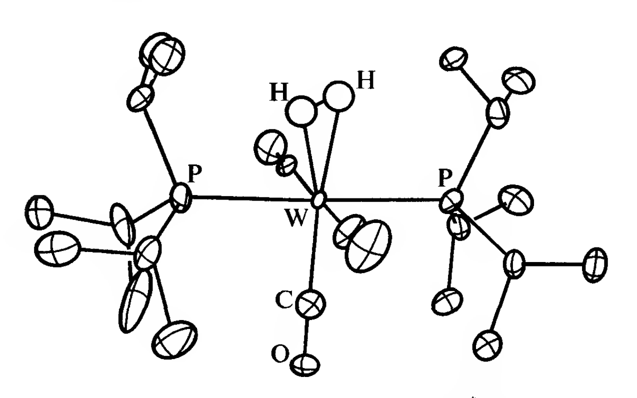


Рис. 3.2. Геометрия *ос-транс*-$[W(CO)_3(\eta^2\text{-}H_2)(PPr^i_3)_2]$ по данным рентгеноструктурного анализа и нейтронографии: r(H–H) = 0,084 нм (ср. с 0,07414 нм для свободной молекулы H_2), r(W–H) = 0,175 нм. Колебательная ИК-спектроскопия дает ν(H–H) = 2690 $см^{-1}$ по сравнению с 4159 $см^{-1}$ для свободной молекулы H_2 (по данным спектроскопии КР)

$$[W(CO)_3(PPr^i_3)_2] + H_2 \longrightarrow [W(CO)_3(\eta^2\text{-}H_2)(PPr^i_3)_2]$$

$$[FeClH(R_2PCH_2CH_2PR_2)_2] + H_2 + NaBPh_4 \longrightarrow [FeH(\eta^2\text{-}H_2)(R_2PCH_2CH_2PR_2)_2]^+ + BPh_4^- + NaCl$$

$$транс\text{-}[IrH(H_2O)(PPh_3)_2(Bq)]^+ + H_2 \longrightarrow транс\text{-}[IrH(\eta^2\text{-}H_2)(PPh_3)_2(Bq)]^+$$

$$[Cr(CO)_6] + H_2 \xrightarrow[Xe(ж)]{h\nu} [Cr(CO)_5(\eta^2\text{-}H_2)] + CO$$

$$Co(CO)_3(NO) + H_2 \xrightarrow[Xe(ж)]{h\nu} [Co(CO)_2(\eta^2\text{-}H_2)(NO)] + CO$$

Второй общий метод состоит в протонировании полигидридного комплекса сильной кислотой, например $HBF_4 \cdot Et_2O$. Ниже приведены типичные примеры с участием d^2-, d^4-, d^6- и d^8-комплексов:

$$(d^2)\quad [MoH_4(dppe)_2] + 2H^+ \longrightarrow [MoH_4(\eta^2\text{-}H_2)(dppe)_2]^{2+}$$

$$(d^4)\quad [IrH_5(PCy_3)_2] \underset{NEt_3}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} [IrH_2(\eta^2\text{-}H_2)_2(PCy_3)_2]^+$$

$$(d^6)\quad [RuH_2(dppe)_2] + H^+ \longrightarrow [RuH(\eta^2\text{-}H_2)(dppe)_2]^+$$

$$(d^8)\quad [RhH\{P(CH_2CH_2PPh_2)_3\}] + H^+ \longrightarrow [Rh(\eta^2\text{-}H_2)\{P(CH_2CH_2PPh_2)_3\}]^+$$

Известен даже один редкий пример использования для этой цели полигидрида d^0-металла [25]:

$$(d^0)\quad [ReH_7(PCy_3)_2] \underset{NEt_3}{\overset{H^+(-80\,^\circ C)}{\rightleftharpoons}} [ReH_{8-2x}(\eta^2\text{-}H_2)_x(PCy_3)_2]^+$$

При использовании дейтерокислот образуются комплексы η^2-HD; они особенно полезны тем, что позволяют судить о сохранении связи Н–Н в координированном лиганде по триплету с относительными интенсивностями 1 : 1 : 1 в спектре ПМР (сигнал протона расщепляется при спин-спиновом взимодействии с дейтерием, ядерный спин которого равен 1).

Устойчивость η^2-H_2-комплексов изменяется в широких пределах — некоторые из них можно наблюдать только при низких температурах и в условиях матричной изоляции, другие относительно устойчивы даже при комнатной температуре и выше. Устойчивость зависит от электронной конфигурации центрального атома металла, электронного и пространственного строения других лигандов, общего заряда комплекса, агрегатного состояния и, конечно, от температуры. Бóльшая часть η^2-H_2-комплексов содержит переходные металлы 6–8-й групп в степенях окисления, формально отвечающих электронной конфигурации d^6. Комплексы η^2-H_2 с переходными металлами 3-й или 4-й группы пока неизвестны, хотя уже получены комплексы металлов 5-й группы, например d^4-комплексы $[V(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3(\eta^2\text{-}H_2)]$ [26] и $[Nb(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3(\eta^2\text{-}H_2)]$ [27]. В пределах конкретной группы первый и второй члены легче образуют η^2-H_2-комплексы, тогда как третий член более склонен к образованию полигидридных форм, например $[Fe(H)_2(\eta^2\text{-}H_2)(PEtPh_2)_3]$ и $[Ru(H)_2(\eta^2\text{-}H_2)(PPh_3)_3]$, но $[Os(H)_4(P(o\text{-}tol)_3)_3]$ [28]. Устойчивость также повышается при увеличении общего катионного заряда η^2-H_2-комплексов (вспомните, что протонирование — это общий способ их получения). В таких случаях, однако, устойчивость соединения зависит от присутствия не склонного к координации аниона, например BF_4^-, так как иначе возможно разложение соединения вследствие вытеснения слабо удерживаемого η^2-H_2. Хорошо известны также нейтральные комплексы обсуждаемого типа, но нет ни одного примера анионного η^2-H_2-комплекса.

Бóльшую часть наблюдаемых фактов можно понять, опираясь на схему связывания, которая предполагает передачу электронной плотности от σ-связи молекулы H_2 на вакантную гибридную орбиталь металла и одновременно некоторый обратный ее перенос от занятой d-орбитали металла на разрыхляющую σ*-орбиталь H_2 (см. рис. 3.3). Это

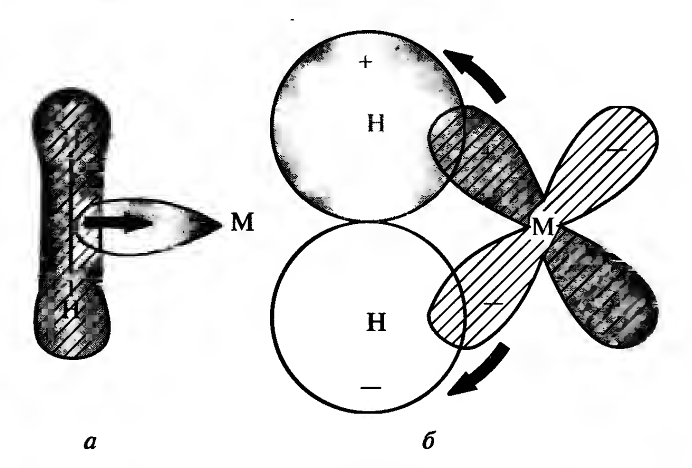


Рис. 3.3. Схематическое изображение двух компонент связи η^2-H_2 — металл: *а* — перенос электронов связывающей σ-орбитали H_2 (заштрихована) на вакантную гибридную орбиталь М; *б* — обратный π-дативный перенос с заполненной *d*-орбитали (или гибридной) М на вакантную разрыхляющую σ-орбиталь H_2

напоминает связывание в хорошо известных комплексах металл–алкен (которые обсуждаются на с. 271, т. 2), но с двумя существенными отличиями: а) электронная плотность, переносимая с лиганда H_2, находится на орбитали, обеспечивающей одинарную σ-связь, тогда как в случае алкенов, например $H_2C{=}CH_2$, речь идет о π-составляющей двойной связи; б) разрыхляющая орбиталь молекулы H_2, выступающая в роли акцептора обратного переноса электронной плотности, имеет σ*-симметрию, а не π*, как в алкенах. Из этого описания становится ясно, что общий положительный заряд на центральном атоме металла способствует прямому переносу электронной плотности с образованием трехцентровой связи $\begin{matrix}H\\ \\H\end{matrix}\!\!>\!\!—M$, но ослабляет обратный дативный перенос. И наоборот, можно ожидать, что общий отрицательный заряд усиливает обратный дативный перенос на разрыхляющую σ*-орбиталь, что приводит к разрыву одинарной связи в H_2 и образованию двух новых гидридных связей М–Н. Приведенная схема согласуется также с наблюдаемым увеличением расстояния Н–Н в η^2-H_2-комплексах до 0,084–0,090 нм (по сравнению с 0,074 нм в свободной молекуле H_2) и с понижением частоты колебаний ν(Н–Н) с 4159 $см^{-1}$ для свободной молекулы H_2 до 2650–3250 $см^{-1}$.

Очевидно, между двумя способами координации — $\{M(\eta^2\text{-}H_2)\}$ и $\{M(H)_2\}$ — в термодинамическом смысле различие очень невелико. Действительно, недавно были обнаружены [27, 29, 30] примеры равновесия между двумя этими формами:

$$[Nb(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3(\eta^2\text{-}H_2)] \xrightleftharpoons{-78\div+25°C} [Nb(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3(H)_2]$$

$$[Re(CO)(\eta^2\text{-}H_2)(H)_2(PMe_2Ph)_3]^+ \xrightleftharpoons{-85\div-65°C} [Re(CO)(H)_4(PMe_2Ph)_3]^+$$

$$[Ru(\eta^2\text{-}H_2)(\eta^2\text{-}O_2CCF_3)(PCy_3)_2] \xrightleftharpoons[\text{комн. темп.}]{\text{гексан,}} [Ru(H)_2(\eta^2\text{-}O_2CCF_3)(PCy_3)_2]$$

В системе с ниобием [27] форма (η^2-H_2) чуть-чуть более устойчива, и $\Delta H = 2{,}0$ кДж · $моль^{-1}$, тогда как в системе с рением [29] более устойчива тетрагидридо-форма, $-\Delta G_{208} = 2{,}5$ кДж · $моль^{-1}$ и $-\Delta H = 4{,}6$ кДж · $моль^{-1}$.

В некотором смысле образование η^2-H_2-комплексов можно рассматривать как промежуточную стадию окислительного присоединения молекулы H_2 с образованием двух связей М–Н, и такие комплексы могут служить моделью процессов хемосорбции водорода и каталитического гидрирования с участием гидридов металлов [31]. Действительно, иногда наблюдаются промежуточные случаи между способами координации η^2-H_2 и $(\sigma\text{-}H)_2$, как в случае комплекса $[ReH_7(P(n\text{-}tol)_3)_2]$, для которого методом нейтронографии [32] установлено одно расстояние Н···Н 0,1377(7) нм, тогда как все остальные расстояния Н···Н превышают 0,174 нм. (Расстояние 0,1377 нм находится между типичным значением для η^2-H_2 ~0,080 нм и значениями более ~0,160 нм, отвечающими классическим гидридо-комплексам.) Аналогичным образом спектры ЯМР некоторых из триводородных комплексов, например $[Ir(\eta^5\text{-}C_5H_5)H_3(PMe_3)]$ [33], указывают на наличие изогнутого (или, возможно, треугольного) лиганда η^3-H_3, координированного «боком» подобно аллильной группе (см. т. 2, с. 273–275).

Обсуждалась также возможность «концевой» координации η^1-H_2. Например, осаждение атомов Pd при 12 K на криптоновой матрице, допированной H_2, по-видимому, приводит к формам $Pd(\eta^1\text{-}H_2)$ и $Pd(\eta^2\text{-}H_2)$, тогда как на матрице Xe/H_2 получен только $Pd(\eta^2\text{-}H_2)$ [34]. Комплекс $[ReCl(H_2)(PMePh_2)_4]$, по-видимому, содержит асимметрично связанный лиганд, которым вполне может быть $(\eta^1\text{-}H_2)$ [35].

Синтезировано уже около сотни η^2-H_2-комплексов, кристаллическая и молекулярная структура нескольких комплексов изучена методами рентгеноструктурного анализа и нейтроногра-

фии. Некоторые из них относятся к биядерным, например гомобиметаллический комплекс $[(P{-}N)(\eta^2\text{-}\mathbf{H_2})\mathbf{Ru}(\mu\text{-}Cl)_2(\mu\text{-}H)\mathbf{Ru}(H)(PPh_3)_2]$ [36] и гетеробиметаллический катион $[(PPh_3)_2H\mathbf{Re}(\mu\text{-}H)\cdot(\mu\text{-}Cl)_2(\mu\text{-}CO)\mathbf{Ru}(\eta^2\text{-}\mathbf{H_2})(PPh_3)_2]^+$ [37].

Координационная химия водорода продолжает оставаться предметом интенсивного изучения, и в этой области постоянно появляются новые публикации.

3.5. Протонные кислоты и основания

Многие содержащие водород соединения способны передавать протон растворителю, например воде, т.е. ведут себя как кислоты. Вода сама в малой степени диссоциирована в результате автопротолиза; обычно этот процесс формально представляют равновесием

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

хотя следует помнить, что оба иона сольватированы и время, которое протон проводит в тесной ассоциации с какой-либо одной молекулой воды, составляет в среднем всего лишь около 10^{-13} с (см. также с. 586–588 о структурных исследованиях ионов $[H(OH_2)_n]^+$ с $n = 1$–6). В зависимости от того, на каком аспекте процесса ставится акцент, частицу $H_3O^+(aq)$ можно назвать ионом оксония, ионом водорода или просто сольватированным (гидратированным) протоном. Константа равновесия автопротолиза равна

$$K_1 = [H_3O^+][OH^-]/[H_2O]^2$$

и так как концентрация воды практически постоянна, ионное произведение воды может быть записано в виде[3)]

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Величина K_w зависит от температуры и равна $0{,}69\cdot10^{-14}$ при 0 °C, $1{,}00\cdot10^{-14}$ при 25 °C и $47{,}6\cdot10^{-14}$ при 100 °C. Отсюда следует, что концентрация иона водорода в чистой воде при 25 °C равна 10^{-7} моль·л$^{-1}$. Кислоты повышают эту концентрацию из-за протекания реакции

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

Нужно понять, что все частицы находятся в водном растворе, т.е. гидратированы, а символ HA означает лишь то, что данная частица может быть донором протона: в этой роли может выступать нейтральная молекула (например, H_2S), анион (например, $H_2PO_4^-$) или катион (например, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$). Концентрацию иона водорода обычно выражают через величину pH (см. дополнение 3.4). В разбавленном растворе концентрация молекул воды постоянна и при 25 °C равна 55,345 моль·л$^{-1}$, поэтому диссоциацию кислоты часто записывают как

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$K_a = [H^+][A^-]/[HA]$$

Константу кислотности K_a можно также выразить, используя соотношение

$$pK_a = -\lg K_a$$

Отсюда, учитывая, что $K_a = 55{,}345\ K$, получим

$$pK_a = pK - 1{,}734$$

Стандартная свободная энергия диссоциации определяется соотношением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2{,}3026\ RT \lg K$$

и при 25 °C для этой величины можно записать

$$\Delta G^\circ_{298,15} = 5{,}708\ pK = 5{,}708(pK_a + 1{,}734)\ \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

За дальнейшими подробностями, касающимися ионизации слабых кислот и оснований, включая теорию индикаторов, буферных растворов и титрования кислот и щелочей, следует обратиться к учебникам аналитической химии [39–41].

Давно замечены определенные закономерности в изменении силы кислот — как бинарных гидридов, так и оксокислот [38]. Значения pK_a для некоторых бинарных соединений водорода в табл. 3.4 показывают, что сила кислот возрастает при увеличении атомного номера (как при движении по горизонтали вдоль периода, так и сверху вниз по вертикали в группе). Известны попытки хотя бы качественно интерпретировать эти закономерности, но ситуация не так проста. Повышение кислотности

[3)] Константы равновесия — величины безразмерные, однако их численные значения зависят от выбора единиц для выражения концентраций или давления (а точнее — от выбора стандартных состояний, которые, в свою очередь, определяются выбором указанных единиц). В данной книге подразумевается, что концентрации выражены в моль·л$^{-1}$, а давление — в атм; там, где это правило не соблюдается, выбранные единицы указаны в скобках. — *Прим. перев.*

Дополнение 3.4. Концепция pH

Повсеместно используемая в настоящее время мера концентрации ионов водорода

$$pH = -\lg [H^+]$$

была впервые предложена в 1909 г. датским биохимиком С. Сёренсеном во время его работы на пивоваренном заводе в Карлсберге [Biochem. Z., **21**, 131 (1909)]. Символ pH происходит от французского *puissance d'hydrogéne* (водородный показатель) и относится к показателю степени в выражении $[H^+] = 10^{-pH}$. Концентрация ионов водорода 10^{-7} моль·л$^{-1}$ обозначается, таким образом, записью pH 7, кислые растворы с более высокой концентрацией ионов водорода характеризуются более низкими значениями pH. Например, раствор сильной одноосновной кислоты с концентрацией 1 ммоль·л$^{-1}$ имеет pH 3, тогда как раствор сильной щелочи с той же самой концентрацией имеет pH 11, так как $[H_3O^+] = 10^{-14}/[OH^-] = 10^{-11}$.

К сожалению, дать определение pH намного проще, чем измерить эту величину, несмотря на наличие в продаже инструментов, предназначенных именно для измерения pH. В большинстве из них используется электрохимическая ячейка типа

стеклянный электрод|испытуемый раствор |3,5 M $KCl(aq)|Hg_2Cl_2|Hg$

Если принять, что стеклянный электрод ведет себя как идеальный водородный электрод, электродвижущая сила такой ячейки E зависит, помимо прочего, от величины потенциала на границе жидкость–жидкость E_j и коэффициентов активности γ ионов:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{Cl} [Cl^-] + E_j - \frac{RT}{F} \ln \gamma_H [H^+]$$

Поэтому pH при использовании любого из существующих национальных стандартов измеряется как не имеющая простого смысла операционная величина, определяемая уравнением

$$pH(X) = pH(S) + \frac{(E_X - E_S)F}{RT \ln 10}$$

где pH(S) — величина, *приписываемая* некоторому стандартному буферному раствору, например тому, который поставляется вместе с pH-метром.

Только в случае разбавленных (< 0,1 моль·л$^{-1}$) и не слишком кислых или щелочных ($2 < pH < 10$) водных растворов выполняется соотношение

$$pH(X) = -\lg [H^+] \gamma_{\pm} \pm 0{,}02$$

где $\gamma_{\pm}$ — средний ионный коэффициент активности 1–1-валентного электролита, определяемый по выражению

$$-\lg \gamma_{\pm} = AI^{1/2}(1 + I)^{-1/2}$$

где I — ионная сила раствора, A — зависящая от температуры константа, равная 0,511 моль$^{-1/2}$ при 25 °С и 0,501 моль$^{-1/2}$ при 15 °С. Из сказанного ясно, что неразумно напрямую связывать показание pH-метра с величиной pH, если только речь не идет об очень строго контролируемых условиях, и еще менее разумно связывать это показание с действительной концентрацией ионов водорода в растворе. О проблеме измерения pH см. [Pure Appl. Chem., **57**, 531–542 (1985)] (определение шкалы pH, стандартные значения, измерение pH и соответствующая терминология); а также [C&E News, Oct. 20, 1997, p. 6].

при движении по периодической таблице слева направо можно приписать увеличению электроотрицательности элемента, что способствует отрыву протона, но в пределах группы это не является доминирующим фактором, так как изменение кислотности происходит в противоположном направлении. Преобладаюший фактор здесь — ослабление прочности связи при увеличении атомного номера, большую роль играют также энтропии сольватации. Вероятно, нужно подчеркнуть, что

Таблица 3.4. Приблизительные значения pK_a для простых гидридов

CH_4	46	NH_3	35	OH_2	16	FH	3
		PH_3	27	SH_2	7	ClH	−7
				SeH_2	4	BrH	−9
				TeH_2	3	IH	−10

термодинамические расчеты не «объясняют» наблюдаемые изменения силы кислот, они просто распределяют общие изменения ΔG, ΔH и ΔS на различные воображаемые стадии — энергии разрыва связи, энергии ионизации или присоединения электрона, теплоты и энтропии гидратации и т.п. Все эти величины определяются эмпирически, и их трудно рассчитать *ab initio*.

Наблюдаемые закономерные изменения силы оксокислот были сформулированы Л. Полингом в виде двух правил:

1) последовательные константы диссоциации многоосновных моноядерных кислот уменьшаются приблизительно в соотношении $1 : 10^{-5} : 10^{-10} : \ldots$;
2) первая константа ионизации кислот с общей формулой $XO_m(OH)_n$ существенно зависит от

m, но почти не зависит от n и X, и имеет значения $\leq 10^{-8}$, $\sim 10^{-2}$, $\sim 10^{3}$ и $> 10^{8}$ для $m = 0$, 1, 2 и 3 соответственно.

В качестве иллюстрации первого правила приведем данные для H_3PO_4:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}11 \cdot 10^{-3}$$

$$pK_1 = 2{,}15$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}31 \cdot 10^{-8}$$

$$pK_2 = 7{,}20$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}22 \cdot 10^{-13}$$

$$pK_2 = 12{,}37$$

Уменьшения последовательных значений pK_a следовало ожидать, так как протон отрывается от аниона с возрастающим отрицательным зарядом, но почти постоянному и равному 10^5 коэффициенту уменьшения констант равновесия трудно дать количественное объяснение.

Второе правило иллюстрируют данные табл. 3.5. Качественно оно объясняется тем, что отрицательный заряд аниона распределяется по всем атомам кислорода, вследствие чего увеличение их числа уменьшает электростатическую энергию притяжения протона и облегчает ионизацию. В связи с этим можно ожидать еще более сильного эффекта для одноатомных анионов (например, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}), так как притяжение протонов к этим двухзарядным анионам очень велико, а константы кислотной диссоциации (SH^-, SeH^- и TeH^-) соответственно малы. Этот эффект действительно наблюдается, и отношение первой и второй констант диссоциации составляет в этом случае $\sim 10^8$, а не 10^5 (табл. 3.6).

Поведение би- и полиядерных оксокислот также согласуется с приведенной интерпретацией. Так, последовательные значения pK_a для дифосфорной кислоты $H_4P_2O_7$ составляют 1,5, 2,4, 6,6 и 9,2; всего лишь 10-кратное уменьшение константы диссоциации при переходе от первой ступени ко второй (вместо уменьшения в 10^5 раз) связано с тем, что первый и второй протон отщепляются от двух различных групп PO_4. Третья константа ионизации, однако, примерно в 10^5 раз меньше, чем первая, а отношение средних значений двух первых и двух последних констант равно $\sim 5 \cdot 10^5$.

Другое явление, тесно связанное с кислотно-основными равновесиями, — это так называемый гидролиз катионов металлов в водном растворе, который, вероятно, лучше рассматривать как протолиз гидратированного катиона, например:

«гидролиз»:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)]^{2+} + H^+$$

Таблица 3.5. Значения pK_a для некоторых моноядерных оксокислот $XO_m(OH)_n$ ($pK_a \approx 8–5m$)

$X(OH)_n$ (очень слабые)		$XO(OH)_n$ (слабые)		$XO_2(OH)_n$ (сильные)		$XO_3(OH)_n$ (очень сильные)	
Cl(OH)	7,2	NO(OH)	3,3	$NO_2(OH)$	−1,4	$ClO_3(OH)$	(−10)
Br(OH)	8,7	ClO(OH)	2,0	$ClO_2(OH)$	−1	$MnO_3(OH)$	−
I(OH)	10,0	$CO(OH)_2$	3,9[а)]	$IO_2(OH)$	0,8		
$B(OH)_3$	9,2	$SO(OH)_2$	1,9	$SO_2(OH)_2$	<0		
$As(OH)_3$	9,2	$SeO(OH)_2$	2,6	$SeO_2(OH)_2$	<0		
$Sb(OH)_3$	11,0	$TeO(OH)_2$	2,7				
$Si(OH)_4$	10,0	$PO(OH)_3$	2,1				
$Ge(OH)_4$	8,6	$AsO(OH)_3$	2,3				
$Te(OH)_6$	8,8	$IO(OH)_5$	1,6				
		$HPO(OH)_2$	1,8[б)]				
		$H_2PO(OH)$	2,0[б)]				

[а)] Исправлено с учетом того, что только 0,4% растворенного CO_2 находится в форме H_2CO_3; традиционное значение pK_a равно 6,5.
[б)] Обратите внимание, что значение pK_a фосфористой кислоты H_3PO_3 согласуется с ее правильной формулой $HPO(OH)_2$, а не с $P(OH)_3$, так как для последней следовало ожидать $pK_a > 8$. Аналогичная ситуация и для H_3PO_2, строение которой отвечает формуле $H_2PO(OH)$, а не $HP(OH)_2$.

Таблица 3.6. Первая и вторая константы ионизации H_2S, H_2Se и H_2Te

	pK_1	pK_2	ΔpK
H_2S	7	14	7
H_2Se	4	12	8
H_2Te	3	11	8

протолиз:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+;\ pK_a\ 3{,}05$$

$$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_3O^+;\ pK_a\ 3{,}26$$

Именно эти реакции придают водным растворам солей железа(III) характерную желтую или красновато-коричневую окраску, свойственную гидроксо-аква-частицам, тогда как сам ион $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ имеет бледную розовато-лиловую окраску, хорошо заметную в кристаллах железных квасцов $\{[Fe(H_2O)_6][K(H_2O)_6](SO_4)_2\}$ и нитрата железа(III) $\{[Fe(H_2O)_6](NO_3)_3 \cdot 3H_2O\}$. Подобные реакции, особенно при подщелачивании, могут протекать до стадии, когда уменьшившийся заряд на гидратированном катионе приведет к образованию полиядерных частиц с оксо- или гидроксо-мостиками и в конечном счете к осаждению гидроксидов (обсуждение этого вопроса будет продолжено в главах о химии многих элементов). Данные о гидроксидах обобщены на рис. 3.4. Напротив, многочисленные измерения величин pK_a для гидратированных ионов металлов в водных растворах привели к большому объему численных данных, но обобщений, подобных тем, которые обсуждались выше для гидридов и оксокислот неметаллов, в этой области пока нет [42]. Типичные значения pK_a для катионов металлов находятся в интервале 3–14, и, как и следовало ожидать, общая закономерность состоит в том, что протолиз усиливается (значения pK_a уменьшаются) при увеличении заряда катиона. Например, водные растворы солей железа(III) являются более кислыми по сравнению с аналогичными растворами солей железа(II). Однако в рядах катионов с одним и тем же зарядом трудно обнаружить какие-либо закономерности в изменении pK_a. Очевидно, здесь необходимо принимать во внимание также специфические «химические» эффекты.

Концепция Брёнстеда не ограничивается разбавленными водными растворами, изложенные выше идеи легко могут быть распространены на доноры

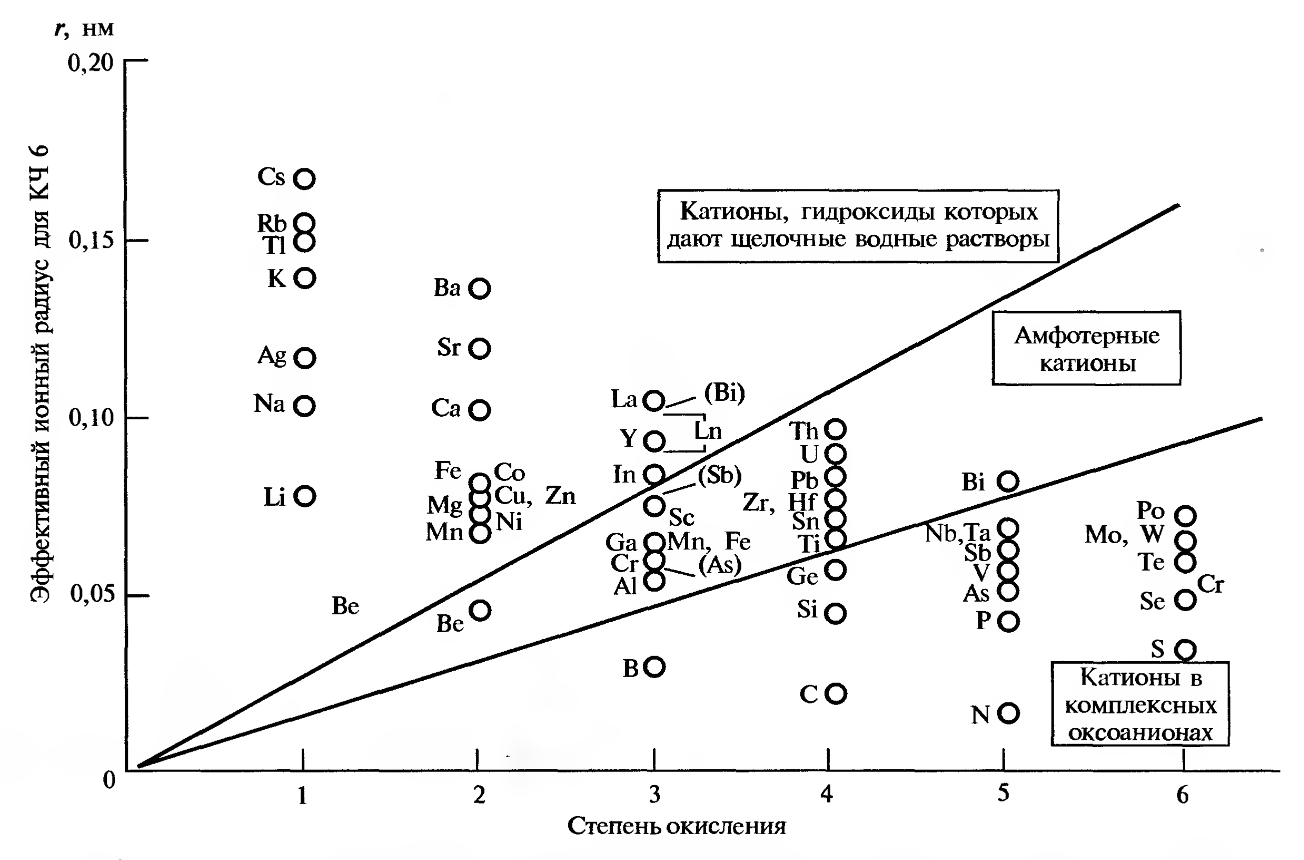


Рис. 3.4. Соотнесение эффективного ионного радиуса и степени окисления для различных элементов

протонов в неводных растворах [43, 44]. Однако понятия концентрации ионов водорода и pH в применении к органическим растворителям и безводным протонным жидкостях если и не совсем бессмысленны, то во всяком случае практически неприменимы, и кислотность таких сред должна быть определена иначе. Чаще всего для этой цели используют функцию кислотности Гаммета H_0, которая позволяет сравнивать как разные кислоты в данном растворителе, так и поведение данной кислоты в различных растворителях. Для равновесия между некоторым основанием (часто это окрашенный индикатор) и сопряженной с ним кислотой

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$$

функция кислотности определяется соотношением

$$H_0 = pK_{BH^+} - \lg \{[BH^+]/[B]\}$$

В очень разбавленных растворах

$$K_{BH^+} = [B][H^+]/[BH^+]$$

так что в воде функция H_0 обращается в pH. Приведенные в табл. 3.7 данные для типичных безводных кислот подробнее обсуждаются в соответствующих разделах последующих глав.

Таблица 3.7. Функции кислотности Гаммета для некоторых безводных кислот

Кислота	$-H_0$	Кислота	$-H_0$
$HSO_3F + SbF_5$	15–27	HF	~11
$HF + SbF_5$ (1M)	20,4	H_3PO_4	5,0
HSO_3F	15,0	H_2SO_4 (63% в H_2O)	4,9
H_2SO_4	12,0	HCO_2H	2,2

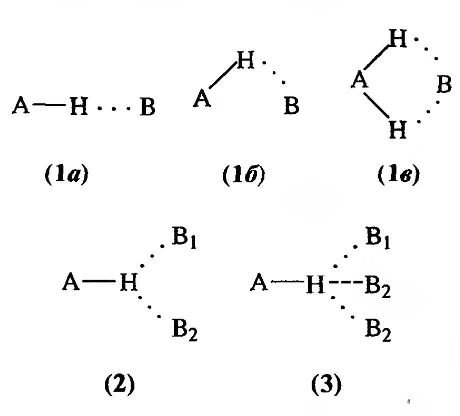
Следует отметить значительное повышение кислотности HF при добавлении к нему SbF_5, такое же влияние на кислотность оказывают другие акцепторы фторид-иона, например BF_3 и TaF_5:

$$2HF + MF_n \rightleftharpoons H_2F^+ + MF^-_{n+1}$$

Увеличение кислотности HSO_3F при добавлении SbF_5 имеет более сложную природу, соответствующие равновесия рассматриваются на с. 531.

3.6. Водородная связь [45–47]

Свойства многих веществ наводят на мысль, что помимо «нормальной» химической связи между атомами и ионами существует еще один вид взаимодействия с участием атома водорода, расположенного между двумя или несколькими группами атомов. Такое взаимодействие получило название водородной связи. Будучи обычно достаточно слабым (10–60 кДж на 1 моль участвующих в водородной связи атомов H), оно тем не менее часто оказывает решающее влияние на строение и свойства вещества. Можно сказать, что между двумя атомами A и B существует водородная связь, если они сближены в большей степени, чем это должно было быть в отсутствие между ними атома водорода, и если в результате общая энергия системы понижается. Такая связь обозначается A–H···B; она обычно образуется, когда атом A достаточно электроотрицателен, чтобы повысить кислотные свойства протона, а акцептор протона B имеет область высокой электронной плотности, например неподеленную электронную пару, благодаря чему может сильно взаимодействовать с протоном. На самом деле связь A–H···B может быть или линейной, как показано на схеме (**1*а***), или существенно нелинейной, как изображено на схемах (**1*б***) и (**1*в***). Водородные связи могут также соединять три (бифуркатная связь) или даже четыре (трифуркатная связь) соседних атома, как показано на схемах (**2**) и (**3**).



В обзоре [48] рассмотрено 1509 водородных связей N–H···O=C в органических карбонилах и карбоксилатах. Из них неразветвленными оказались почти 80% связей (1199), бифуркатными — около 20% (304) и только 0,4% (6) — трифуркатными. Несколько примеров приведено на рис. 3.5.

Далее рассматриваются те свойства и явления, на которые оказывает влияние водородная связь, а затем более подробно обсуждается природа самой связи в соответствии с современными теориями. Экспериментальные данные показывают, что прочная водородная связь возникает, когда атом A = F, O, N; более слабые связи иногда образуются, когда в роли A выступают C, элементы второго периода P, S, Cl или даже Br и I. В качестве атома B к образованию прочных связей способны F, O или N, другие галогены Cl, Br, I менее эффективны, если не заряжены отрицательно; в слабых

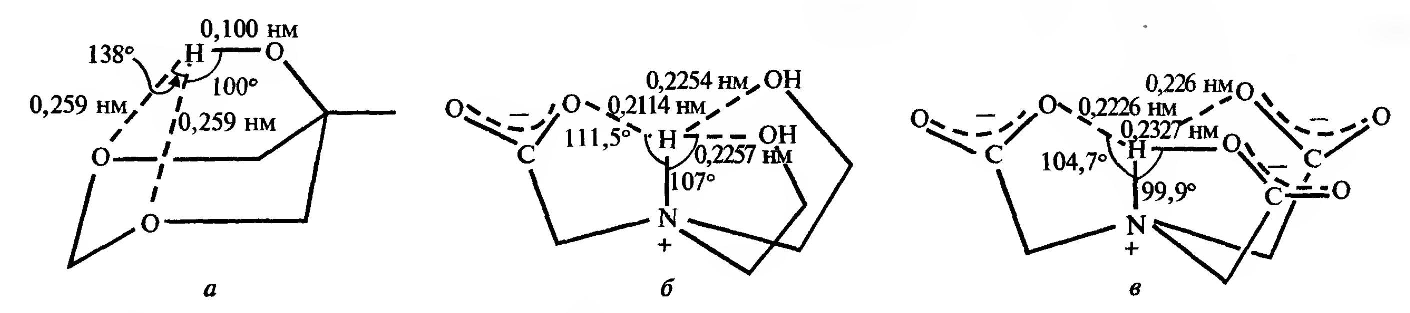


Рис. 3.5. Некоторые примеры разветвленных водородных связей: бифуркатная связь в 1,3-диоксаноле-5 [49] (*а*); трифуркатные связи в N,N-бис(2-гидроксиэтил)глицине [50] (*б*) и нитрилотриацетатном двухзарядном анионе [51] (*в*)

водородных связях иногда в роли В могут участвовать также атомы C, S, P. Примерами соединений со связями C–H···N и C–H···C служат бис(фенилсульфонил)триметилбутиламин (**4**) [52] и карбанион [1.1]ферроценофана (**5**) [53].

X – это группа $PhSO_2$, связанная через атом S

H···NMe_2

$X_2CCH_2CH(Me)CH_2$

(4)

$[C_5H_4 \cdots CH \cdots C_5H_4$ / Fe H Fe / $C_5H_4 \cdots CH \cdots C_5H_4]^-$

(5)

3.6.1. Влияние на свойства

Хорошо известно, что температуры плавления и кипения NH_3, H_2O и HF аномально высоки, если сравнивать их с соответствующими характеристиками водородных соединений других элементов 15, 16 и 17-й групп. Аналогичный эффект наблюдается и для теплот испарения (рис. 3.6). В качестве объяснения обычно указывают на сильное остаточное взаимодействие (водородную связь) между молекулами NH_3, H_2O и HF, которое отсутствует у метана и либо отсутствует, либо слабо выражено у более тяжелых гидридов. Это простое объяснение в общих чертах, вероятно, правильно, но его простота не только чрезмерна, но и обманчива, поскольку оно основано на предположении, что только часть водородных связей, например в твердом HF, разрушается при плавлении, а остальные разрушаются при испарении, хотя и не все, поскольку хорошо известно, что HF в заметной степени полимеризован даже в газовой фазе. Температура плавления — это такая температура, при которой свободная энергия перехода из твердой фазы в жидкую равна нулю:

$$\Delta G_{пл} = \Delta H_{пл} - T_{пл}\, \Delta S_{пл} = 0$$

откуда $T_{пл} = \Delta H_{пл}/\Delta S_{пл}$

Таким образом, высокая температура плавления может быть обусловлена либо высокой энтальпией плавления, либо низкой энтропией плавления, либо тем и другим вместе. Аналогичные аргументы применимы и по отношению к испарению и температуре кипения. Все это указывает на трудность обсуждения проблемы на количественном уровне.

Водородная связь оказывает также влияние на растворимость твердых веществ, смешиваемость жидкостей, теплоты смешения, распределение веществ между несмешивающимися фазами, образование азеотропов и чувствительность хроматографического разделения. Жидкие кристаллы (или мезофазы), которые можно рассматривать как «частично расплавленные» твердые вещества, часто также образованы молекулами с группами, связанными водородной связью (например, производные холестерина, полипептиды и др.). Водородные связи часто приводят к тому, что жидкость имеет бо́льшую плотность и меньший молярный объем, чем можно было бы ожидать при их отсутствии, влияют они и на вязкость жидкостей (например, глицерина, безводных H_2SO_4, H_3PO_4 и т.д.).

Иногда водородная связь оказывает очень сильное влияние на электрические свойства жидкостей и твердых тел. Так, подвижность и электропроводность ионов H_3O^+ и OH^- в водных растворах значительно выше, чем у других однозарядных ионов, благодаря особому механизму эстафетной передачи протона в воде (эстафетная проводимость) как в ассоциированном за счет водородных связей растворителе. Например, при 25 °C ионные электропроводности H_3O^+ и OH^- равны соответственно 350 и 192 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$, тогда как для других ионов, движение которых контролируется вязкостью, они почти всегда находятся в интервале 50–75 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$. (Чтобы перевести эти величины в ионные подвижности v с размерностью $см^2 \cdot с^{-1} \cdot В^{-1}$, их надо разделить на 96 485 $Кл \cdot моль^{-1}$.) Примечательно также, что для жидкостей с водородными связями диэлектриче-

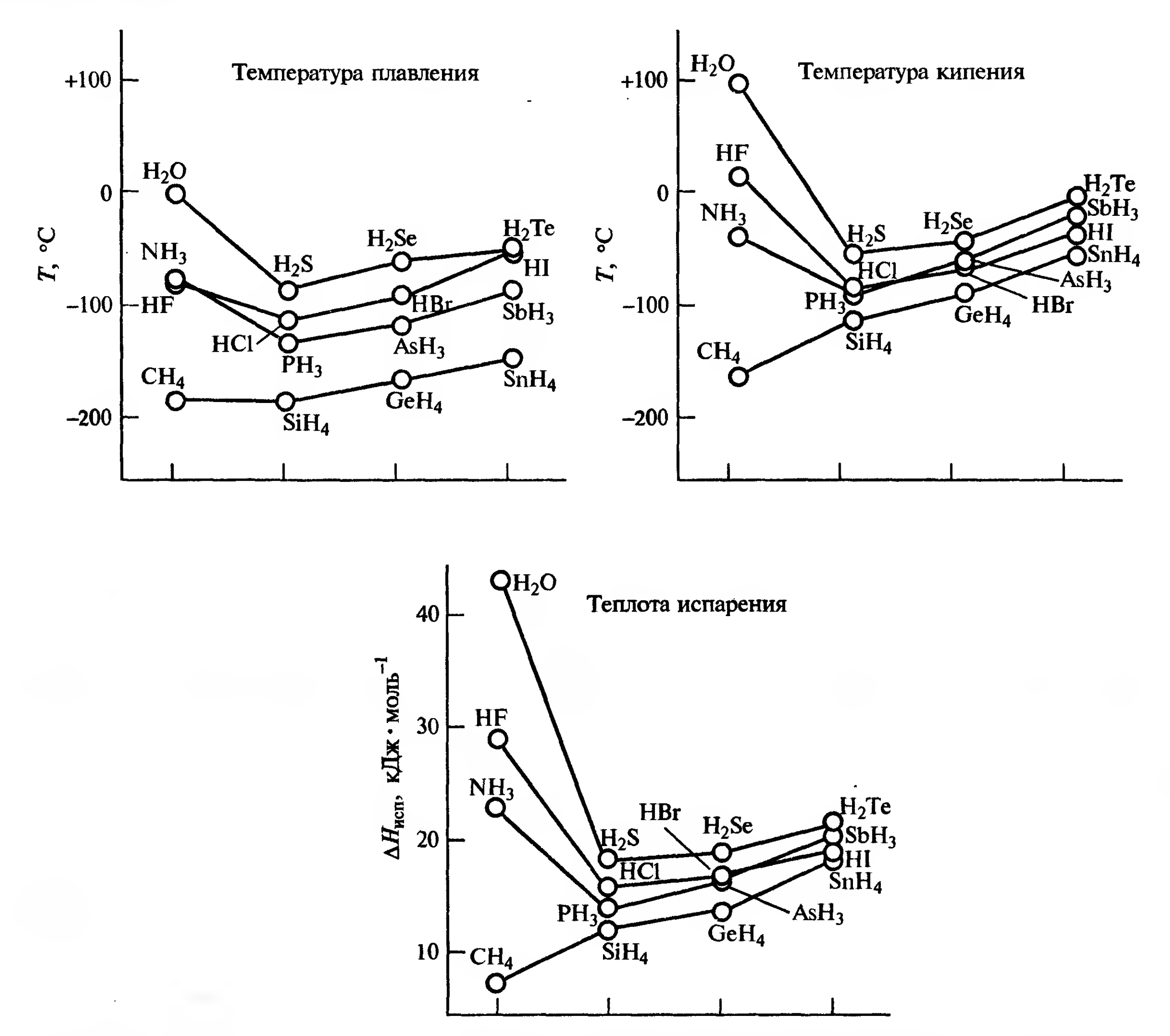


Рис. 3.6. Графики, демонстрирующие аномально высокие температуры плавления, температуры кипения и теплоты испарения NH_3, H_2O и HF по сравнению с другими гидридами. Обратите внимание, что температура плавления CH_4 (–182,5 °С) немного выше температуры плавления SiH_4 (–185 °С)

ская проницаемость не зависит линейно от дипольного момента отдельной молекулы, а оказывается существенно выше благодаря ориентирующему эффекту этих связей: большие участки в таких жидкостях способны упорядочиваться во внешнем электрическом поле таким образом, что диполи усиливают друг друга, а не компенсируют из-за беспорядочного теплового движения. Некоторые примеры приведены на рис. 3.7, который иллюстрирует также значительное влияние температуры на диэлектрическую проницаемость ассоциированных за счет водородных связей жидкостей, что обусловлено постепенным разрушением этих связей при повышении температуры. Еще более удивительны свойства сегнетоэлектрических кристаллов, имеющих собственную постоянную электрическую поляризацию (рис. 3.8). Водородная связь относится к числу важнейших механизмов упорядочения, ответственных за это явление, которое более подробно рассмотрено в дополнении 3.5.

Детальную информацию о природе водородной связи дают колебательная спектроскопия (ИК и комбинационного рассеяния), спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H и дифракционные методы (рентгеноструктурный анализ и нейтронография). В колебательной спектроскопии водородная связь А–Н···В проявляется следующими эффектами:

1) частота (ν) валентного колебания связи А–Н смещается в сторону низких волновых чисел;
2) ширина и интенсивность полосы ν(А–Н) существенно возрастают, иногда более чем в 10 раз;

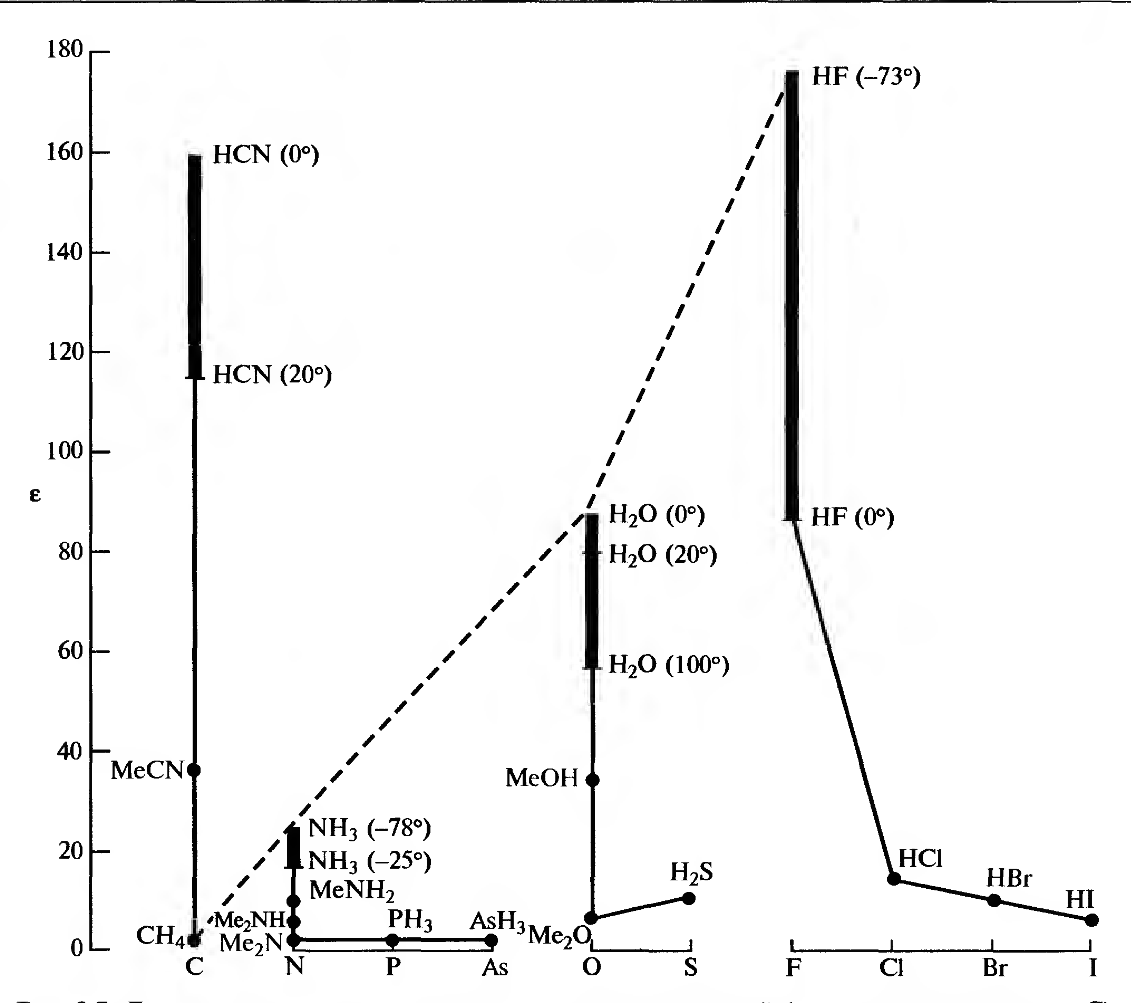


Рис. 3.7. Диэлектрическая проницаемость некоторых жидкостей (температуры указаны в °С)

3) частота деформационного колебания δ(А–Н) сдвигается в сторону высоких волновых чисел;
4) иногда появляются новые валентные и деформационные колебания самой водородной связи в области очень малых волновых чисел (20–200 $см^{-1}$).

Эти эффекты большей частью приблизительно коррелируют с прочностью водородной связи и особенно выражены в случае прочной связи. Например, для изолированных групп О–Н полоса ν(О–Н) обычно находится около 3500–3600 $см^{-1}$, а ее ширина не превышает 10 $см^{-1}$, тогда как при образовании связи О–Н···О полоса $\nu_{антисим}$ смещается в область ~1700–2000 $см^{-1}$, уширяется до нескольких сотен $см^{-1}$ и становится существенно интенсивнее. Аналогичный сдвиг на $\Delta\nu \approx 1500–2000$ $см^{-1}$ наблюдается при образовании связи F–H···F, меньшие сдвиги сопутствуют образованию связей N–H···F ($\Delta\nu \le 1000$ $см^{-1}$), N–H···O ($\Delta\nu \le 400$ $см^{-1}$), O–H···N ($\Delta\nu \le 100$ $см^{-1}$) и т.д. Исчерпывающее обсуждение этих эффектов, включая влияние растворителя, концентрации, температуры и давления, приведено в монографии [45]. Здесь достаточно заметить, что величина наблюдаемых эффектов намного больше, чем предсказывается простой электростатической теорией водородной связи. Это означает, что последней присуща заметная делокализация электронной плотности, т.е. ковалентность, особенно в случае более прочных связей.

При изучении систем с водородными связями очень полезной оказалась также спектроскопия ЯМР на ядрах ^{1}H. Как и следовало ожидать, в таких системах наблюдаются значительные изменения химических сдвигов, и из спектров ЯМР можно получить информацию о диссоциации водородной связи, скорости обмена протонов и других релаксационных процессах. При образовании водородной связи сигнал всегда сдвигается в сторону слабого поля, ниже приведены некоторые типичные значения сдвига при переходе вещества из газовой фазы в жидкую или при разбавлении инертным растворителем:

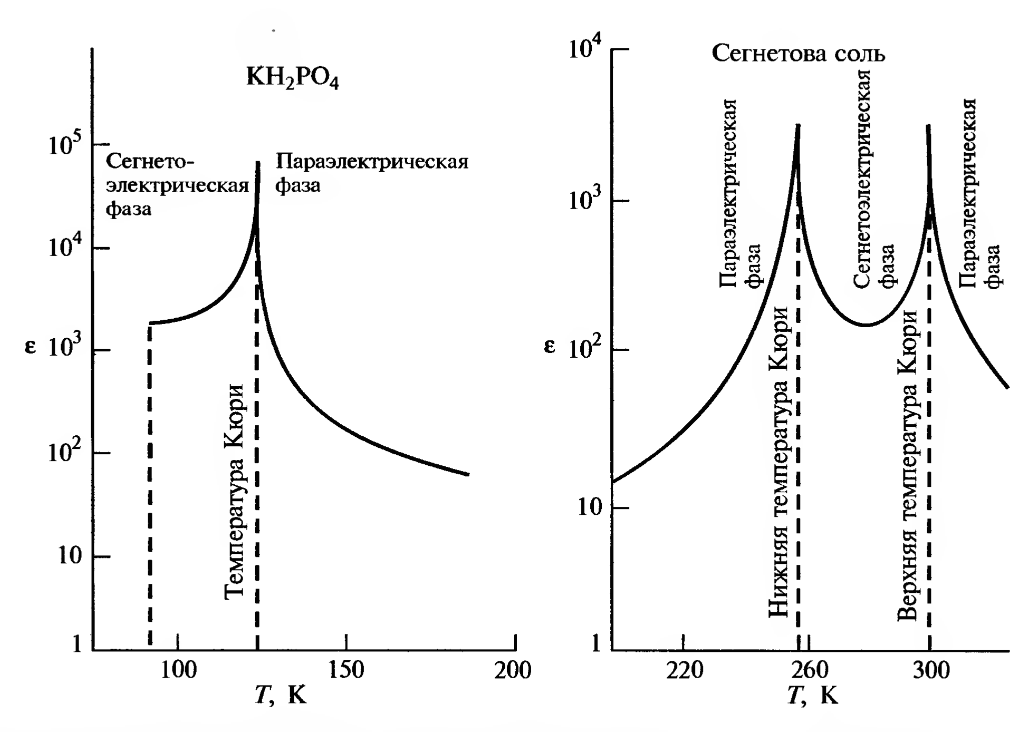


Рис. 3.8. Аномальная температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических кристаллов вблизи температуры перехода (температуры Кюри)

Соединение	CH_4	C_2H_6	$CHCl_3$	HCN	NH_3	PH_3
δ, м.д.	0	0	0,30	1,65	1,05	0,78
Соединение	H_2O	H_2S	HF	HCl	HBr	HI
δ, м.д.	4,58	1,50	6,65	2,05	1,78	2,55

Сдвиг в сторону слабого поля обычно объясняют, во всяком случае качественно, ослаблением диамагнитного экранирования протона. Образование связи A–H···B приближает H к B и отталкивает связывающие A и H электроны к A, уменьшая таким образом электронную плотность вокруг атома H и ослабляя его экранирование. Сильное электрическое поле атома B также препятствует диамагнитной циркуляции в окрестности H, что еще более ослабляет экранирование. Кроме того, благодаря атому B возникает эффект магнитной анизотропии, он положителен (сдвиг в сторону сильного поля), если главная ось симметрии B обращена к H, но этот эффект, по-видимому, невелик, поскольку общий сдвиг всегда происходит в сторону слабого поля.

Спектры в УФ и видимой областях также изменяются при образовании водородных связей, но они используются реже, чем спектры ИК и ЯМР, так как наблюдаемые эффекты в этом случае труднее охарактеризовать количественно. Найдено, что $n \rightarrow \pi^*$-переход в спектре основания B при образовании водородной связи всегда испытывает высокочастотный (синий) сдвиг, для полос в интервале 15 000–35 000 $см^{-1}$ величина сдвига $\Delta\nu$ составляет ~300–4000 $см^{-1}$. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$, напротив, обычно смещаются в сторону меньших частот (красный сдвиг) на величину от –500 до –2300 $см^{-1}$ для полос в интервале 30 000–47 000 $см^{-1}$. Детальная интерпретация этих смещений сложна и не разработана, но нужно заметить, что их величина примерно соответствует энтальпии образования многих водородных связей (83,59 $см^{-1}$ на атом ≡ 1 кДж · $моль^{-1}$).

3.6.2. Влияние на структуру [56, 57]

Водородные связи определяют кристаллическую структуру многих соединений, многочисленные примеры приводятся в последующих главах. Классический пример — лед (см. с. 581), примечательны также слоистая кристаллическая структура $B(OH)_3$ (с. 195) и поразительное различие между α- и β-формами щавелевой и других дикарбоновых кислот (рис. 3.9). Более тонкие искажения, приводящие к появлению сегнетоэлектрических свойств у KH_2PO_4 и ряда других кристаллов, обсуждаются в дополнении 3.5. Водородные связи между атомами фтора приводят к образованию бесконечных зигзагообразных цепей в кристаллическом фториде водорода с расстоянием F–H···F 0,249 нм и углом HFH

Дополнение 3.5. Сегнетоэлектрические кристаллы [54, 55]

Сегнетоэлектрическим называется кристалл, который из-за несовпадения в нем центров положительных и отрицательных зарядов имеет электрический дипольный момент даже в отсутствие внешнего электрического поля. Это явление было открыто в 1920 г. Валасеком в содержащих водородные связи кристаллах сегнетовой соли, которая представляет собой гидратированный d-тартрат $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. В таких кристаллах диэлектрическая проницаемость может достигать исключительно высоких значений (10^3 и выше) благодаря свойственной им постоянной электрической поляризации. Прежде всего напомним определения некоторых физических величин и их размерность в системе СИ:

электрическая поляризация $P = D - \varepsilon_0 E$ (Кл · м$^{-2}$),

где D — электрическая индукция (Кл · м$^{-2}$),
E — напряженность электрического поля (В · м$^{-1}$),
ε_0 — электрическая постоянная (Ф · м$^{-1}$ = А · с · В$^{-1}$ · м$^{-1}$);

диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = (\varepsilon_0 E + P)/\varepsilon_0 E = 1 + \chi$ (безразмерная)

где диэлектрическая восприимчивость $\chi = \varepsilon - 1 = P/\varepsilon_0 E$.

Имеется два основных типа сегнетоэлектрических кристаллов:
а) в которых поляризация возникает из-за процессов упорядочения, чаще всего посредством водородных связей;
б) в которых поляризация возникает из-за смещения одной подрешетки по отношению к другой, как в структурах типа перовскита, подобных титанату бария (см. т. 2, с. 301).

Сегнетоэлектрические свойства обычно исчезают выше некоторой температуры перехода (часто называемой температурой Кюри), когда кристалл становится электрически неполярным — параэлектрическим. Это происходит из-за того, что тепловое движение разрушает сегнетоэлектрическую упорядоченность. В некоторых случаях кристалл плавится или разлагается, прежде чем достигается параэлектрическое состояние. Таким образом, имеются некоторые аналогии с ферро- и парамагнитными соединениями, хотя нужно подчеркнуть, что в сегнетоэлектрические соединения железо не входит. Типичные примеры сегнетоэлектрических веществ вместе с температурами перехода и величинами спонтанной электрической поляризации P_s приведены в таблице.

Таблица. Свойства некоторых сегнетоэлектрических веществ

Вещество	T_c, K	P_s, мкКл · см$^{-2}$ [а)]	T, K
KH_2PO_4	123	5,3	96
KD_2PO_4	213	4,5	–
KH_2AsO_4	96	3,0	80
KD_2AsO_4	162		
RbH_2PO_4	147	5,6	90
$(NH_2CH_2CO_2H)_3 \cdot H_2SO_4$ [б)]	322	2,8	293
$(NH_2CH_2CO_2H)_3 \cdot H_2SeO_4$ [б)]	295	3,2	273
$BaTiO_3$	393	26,0	296
$KNbO_3$	712	30,0	523
$PbTiO_3$	763	>50,0	300
$LiTaO_3$	890	23,0	720
$LiNbO_3$	1470	300,0	–

[а)] Для перевода этих величин в Кл · м$^{-2}$ (основная единица поляризации в системе СИ), их надо разделить на 10^2; для перевода в ед. СГСЭ · см$^{-2}$ в системе CGS их надо умножить на $3 \cdot 10^3$. Более подробную информацию см. в [*Subbarao E.C.*, Ferroelectrics, **5**, 267 (1973)].

[б)] Триглицинсульфат и триглицинселенат.

В KH_2PO_4 и других подобных соединениях каждая тетраэдрическая группа $[PO_2(OH)_2]^-$ соединена водородными связями с такими же соседними группами. Ниже температуры перехода все короткие связи О–Н расположены на одной стороне тетраэдрической группы PO_4, и при наложении электрического поля вектор поляризации водородных связей может изменить свое направление на противоположное. Как видно из таблицы, введение дейтерия в такие соединения приводит к резкому повышению температуры перехода, что объясняется квантовомеханическим эффектом изменения де-бройлевской длины волны атома водорода при изменении его массы. Другими примерами сегнетоэлектриков с водородными

связями служат $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)H_2AsO_4$, $Ag_2H_3IO_6$, $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $(NH_4)_2SO_4$. Сегнетова соль необычна в том отношении, что она имеет и верхнюю, и нижнюю критическую температуру, являясь сегнетоэлектриком только в ограниченном ими интервале температур.

Известно также близко связанное с сегнетоэлектричеством явление антисегнетоэлектического поведения веществ, когда упорядоченное расположение взаимно компенсирующих друг друга постоянных электрических диполей устанавливается лишь ниже определенной температуры перехода. К антисегнетоэлектрикам, в которых механизм упорядочения обусловлен водородными связями, относятся некоторые соли аммония, например $(NH_4)H_2PO_4$ (148 K), $(NH_4)D_2PO_4$ (242 K), $(NH_4)H_2AsO_4$ (216 K), $(NH_4)D_2AsO_4$ (304 K) и $(NH_4)_2H_3IO_6$ (254 K). Подобно сегнетоэлектрикам антисегнетоэлектрики могут возникать и в структурах типа перовскита из-за смещения подрешеток. Типичные примеры:

$PbZrO_3$ (506 K), $PbHfO_3$ (488 K), $NaNbO_3$ (793, 911 K), WO_3 (1010 K).

Сегнетоэлектрики находят многочисленные практические применения. Они могут использоваться как миниатюрные керамические конденсаторы с высокой емкостью, их электрооптические характеристики позволяют модулировать и отклонять лазерные лучи. Температурная зависимость спонтанной поляризации порождает сильный пироэлектрический эффект, который можно использовать в тепловых и инфракрасных детекторах. Часто применение обусловлено тем, что все сегнетоэлектрики являются также пьезоэлектриками, т.е. кристаллами, в которых при механической деформации возникает (или изменяется) электрическая поляризация P или, наоборот, происходит изменение размеров (или формы) под влиянием внешнего электрического поля E. Поэтому сегнетоэлектрики широко используются как преобразователи механических импульсов в электрические и наоборот в генераторах ультразвука, микрофонах, звукоснимателях. Они могут также использоваться для контроля частоты, как электрические фильтры, модуляторы, умножители частоты, переключатели, счетчики и другие двоичные элементы в компьютерных схемах. Еще одно остроумное применение они находят в линиях задержки, когда электрический сигнал сначала преобразуется в акустический сигнал, который, пройдя по пьезоэлектрическому стержню со скоростью звука, на другом конце стержня вновь трансформируется в электрический, но уже задержанный сигнал.

Следует отметить, что хотя сегнетоэлектрик обязательно относится к пьезоэлектрикам, обратное неверно. Необходимым условием проявления кристаллом пьезоэлектрических свойств является отсутствие у него центра симметрии. Из 32 точечных групп симметрии этому критерию удовлетворяют 20, но для проявления сегнетоэлектрических свойств необходимо выполнение еще одного критерия (наличие единичного полярного направления), только 10 точечных групп симметрии удовлетворяют этому дополнительному требованию. Примером пьезоэлектрического кристалла, не обладающего свойствами сегнетоэлектрика, служит кварц, и это исключительно важный пример, так как применение кварца для стабилизации частоты позволило создать часы с погрешностью измерения времени 10^{-8} и сделало возможным все современное радио- и телевещание, включая мобильную радиосвязь с самолетами и наземными транспортными средствами.

120,1°. Кристаллическая структура NH_4HF_2 также полностью определяется водородными связями: каждый атом азота окружен восемью атомами фтора, четыре из них образуют связи N–H···F и расположены тетраэдрически на расстоянии 0,280 нм, а четыре других — на расстоянии 0,310 нм. Два этих набора атомов фтора, в свою очередь, связаны между собой попарными связями F–H···F и находятся на расстоянии 0,232 нм. Такое же строение имеет азид аммония NH_4N_3, расстояние N–H···N составляет 0,298 нм. Из-за водородных связей структура NH_4F отличается от структуры других галогенидов аммония (и щелочных металлов): в низкотемпературной модификации NH_4Cl, NH_4Br и NH_4I имеют структуру CsCl, а в высокотемпературной — структуру NaCl, но NH_4F обладает структурой вюрцита (ZnS), в которой каждая группа NH_4^+ тетраэдрически окружена четырьмя атомами фтора, образующими 4 связи N–H···F длиной 0,271 нм. Это очень похоже на структуру обычного льда. Типичные значения длин связей A–H···B в кристаллах приведены в табл. 3.8.

Большой интерес у экспериментаторов и теоретиков вызывает точное определение положения атома H в кристаллических соединениях с водородными связями. В тех случаях, когда в принципе возможна симметричная водородная связь, часто трудно определить, совершает ли протон колебания большой амплитуды в потенциальной яме с единственным минимумом или же он колеблется с меньшей амплитудой, но в то же время статистически распределен между двумя положениями, потенциальный барьер между которыми невелик [46, 47]. В настоящее время достаточно надежно установлено, что связь F–H–F в $NaHF_2$ и KHF_2 симметрична, как и связь O–H–O в $HCrO_2$. Другими примерами могут служить внутримолекулярные водородные связи в гидромалеате калия K^+[*цис*-CH=CHC(O)O–H–OC(O)]$^-$ и его монохлорпроизводном. Множество примеров водородных связей приведено в последующих главах.

Подводя итог, можно сказать, что водородные связи влияют на структуру кристаллов, объединяя атомы или их группы в структурные единицы большего размера. Ими могут быть:

конечные группы атомов: HF_2^-; $[O_2CO\text{–}H\cdots OCO_2]^{3-}$ в $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$; димеры карбоновых кислот и т.д.;

Таблица 3.8. Длина типичных водородных связей [46, 57]

Связь	Длина, нм	Σ[a], нм	Примеры
F–H–F	0,227	(0,270)	$NaHF_2$, KHF_2
F–H···F	0,245–0,249	(0,270)	KH_4F_5, HF
O–H···F	0,265–0,287	(0,275)	$CuF_2 \cdot 2H_2O$, $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$
O–H···Cl	0,295–0,310	(0,320)	$HCl \cdot H_2O$, $(NH_3OH)Cl$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$
O–H···Br	0,320–0,340	(0,335)	$NaBr \cdot 2H_2O$, $HBr \cdot 4H_2O$
O–H–O	0,240–0,263	(0,280)	диметилглиоксимат никеля, гидромалеат калия, $HCrO_2$, $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$
O–H···O	0,248–0,290	(0,280)	KH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$, KH_2AsO_4, AlOOH, α-HIO_3, гидраты сульфатов и нитратов многих металлов
O–H···S	0,310–0,340	(0,325)	$MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$
O–H···N	0,268–0,279	(0,290)	$N_2H_4 \cdot 4MeOH$, $N_2H_4 \cdot H_2O$
N–H···F	0,262–0,296	(0,285)	NH_4F, $N_2H_6F_2$, $(N_2H_6)SiF_6$
N–H···Cl	0,300–0,320	(0,330)	Me_3NHCl, Me_2NH_2Cl, $(NH_3OH)Cl$
N–H···I	0,346	(0,365)	Me_3NHI
N–H···O	0,281–0,304	(0,290)	HSO_3NH_2, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4OOCH, $CO(NH_2)_2$
N–H···S	0,323, 0,329	(0,335)	$N_2H_5(HS)$
N–H···N	0,294–0,315	(0,300)	NH_4N_3, $NCNC(NH_2)_2$ (т.е. дициандиамид)
P–H···I	0,424	(0,405)	PH_4I

[a] Σ — сумма ван-дер-ваальсовых радиусов (в нм) A и B (без учета H с радиусом ~0,120 нм) при использовании следующих значений радиусов: F 0,135, Cl 0,180, Br 0,195, I 0,215, O 0,140, S 0,185, N 0,150, P 0,190.

Расстояние O–H···O 0,265 нм в обоих случаях

α-Форма: слоистая легко скалывающаяся структура (водородные связи сохраняются)

β-Форма: длинные цепи, дающие кристаллы, которые расщепляются на "щепки" параллельно цепи

Рис. 3.9. Схематическое изображение двух форм щавелевой кислоты $(-CO_2H)_2$

бесконечные цепи: HF, HCN, HCO_3^-, HSO_4^- и т.д.;

бесконечные слои: $N_2H_6F_2$, $B(OH)_3$, $B_3O_3(OH)_3$, H_2SO_4 и т.д.;

трехмерные сетки: NH_4F, H_2O, H_2O_2, Te $(OH)_6$, $H_2PO_4^-$ в KH_2PO_4 и т.д.

Водородные связи оказывают определяющее влияние на конформации и детали структуры полипептидных цепей молекул белков и комплементарно скрученных полинуклеотидных цепей, образующих двойную спираль нуклеиновых кислот [56, 58].

Так, например, белки построены из полипептидных цепей, схематично показанных на рисунке. Такие цепи уложены в белке вполне определенным образом, что в значительной степени определяется длиной водородной связи N–H···O, составляющей 0,279 ± 0,012 нм в зависимости от образующего ее аминокислотного остатка. Каждая амидная группа –NH–C(O)– полипептидной цепи соединена водородными связями с третьими по счету от нее такими же группировками, расположенными в цепи по обе стороны. В результате образуется α-спираль с шагом (прирост длины спирали на 1 виток) около 0,538 нм, что соответствует 3,60 аминокислотных остатка на виток. Эти спиральные цепи могут, в свою очередь, вытягиваться и посредством водородных связей с соседними цепями образовывать складчатые листы из параллельных или антипараллельных цепей с периодом повторяемости соответственно 0,650 или 0,700 нм.

Строение нуклеиновых кислот, контролирующих синтез белков в клетках живых организмов и передающих посредством генов наследственную информацию, также определяется водородными связями. Они построены из двух полинуклеотидных цепей, скрученных в двойную спираль. Комплементарность этих цепей обеспечивается образованием водородных связей между пиримидиновым остатком (тимина или цитозина) в одной цепи и пуриновым остатком (аденина или гуанина) в другой, как показано на рис. 3.10. Хотя в некоторых случаях точная конфигурация водородных связей N–H···O и N–H···N окончательно не определена, необычайная плодотворность основополагающих идей, связанных с открытием двойной спирали, уже привела к множеству достижений, имеющих фундаментальное значение для биохимии [58].

3.6.3. Прочность водородных связей и их теоретическое описание [59]

Измерение свойств систем с водородными связями при различных температурах приводит к экспериментальным значениям изменения термодинамических функций ΔG, ΔH и ΔS при образовании водородных связей. В последние годы эти данные дополняются все более надежными результатами квантовомеханических расчетов *ab initio* [60]. Типичные значения энтальпии диссоциации водородных связей, объединяющих пары частиц в газовой фазе, приведены в табл. 3.9.

Точность определения этих значений колеблется в пределах от ±1 до ±6 кДж · моль$^{-1}$. Водородные связи с энергией менее 25 кДж · моль$^{-1}$ принято относить к слабым, с энергией 25–40 кДж · моль$^{-1}$ — к средним, с $\Delta H > 40$ кДж · моль$^{-1}$ — к сильным. До недавнего времени полагали, что самой сильной является водородная связь в гидродифторид-ионе $[F–H–F]^-$, энтальпию которой трудно определить

Таблица 3.9. Энтальпия диссоциации водородных связей, объединяющих пáры частиц в газовой фазе, ΔH_{298}(A–H···B) (кДж · моль$^{-1}$)

Слабая связь		Средняя связь		Сильная связь	
$HSH\cdots SH_2$	7	$FH\cdots FH$	29	$HOH\cdots Cl^-$	55
$NCH\cdots NCH$	16	$ClH\cdots OMe_2$	30	$HCONH_2\cdots OCHNH_2$	59
$H_2NH\cdots NH_3$	17	$FH\cdots OH_2$	38	$HCOOH\cdots OCHOH$	59
$MeOH\cdots OHMe$	19			$HOH\cdots F^-$	98
$HOH\cdots OH_2$	22			$H_2OH^+\cdots OH_2$	151
				$FH\cdots F^-$	169
				$HCO_2H\cdots F^-$	~200

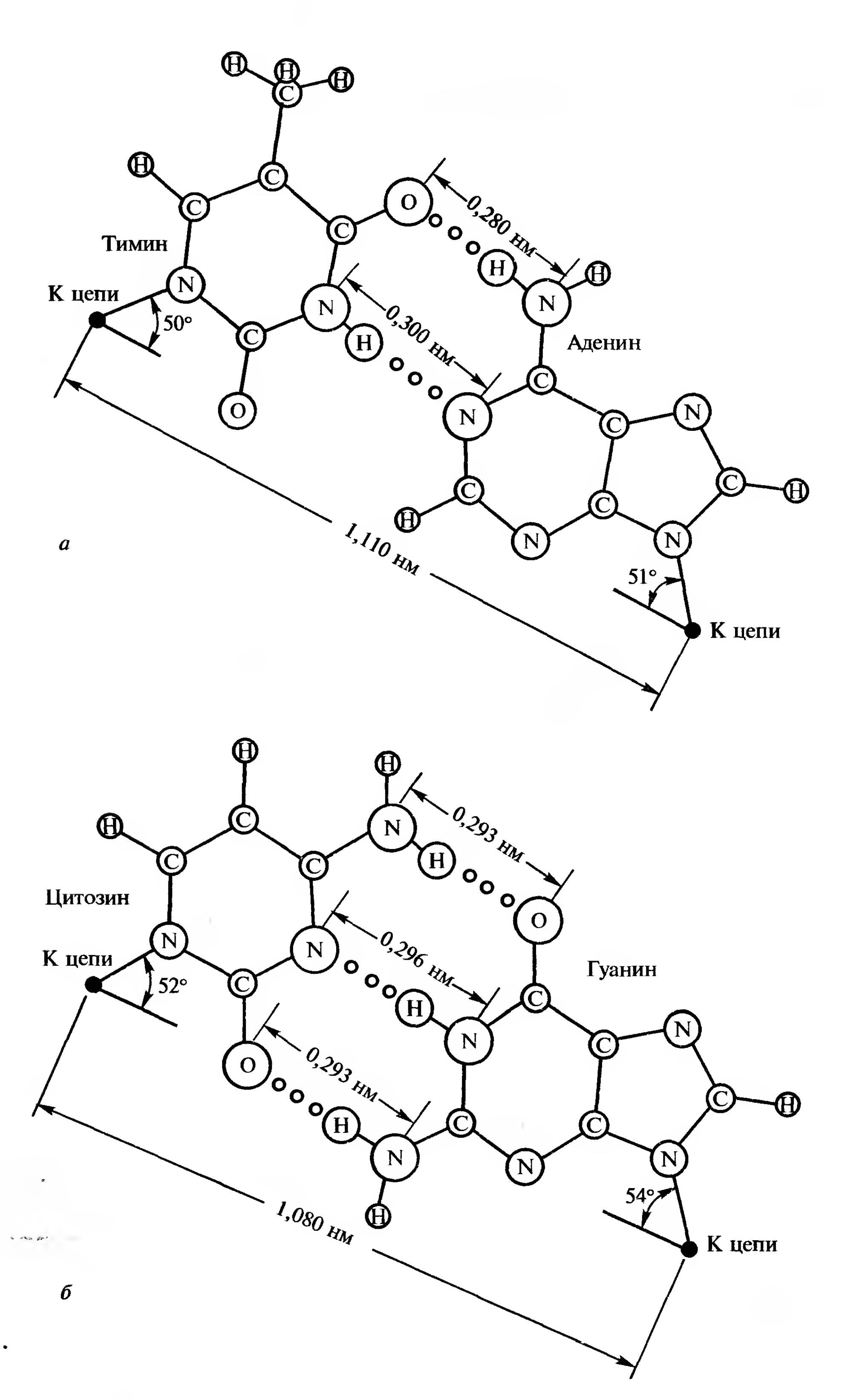


Рис. 3.10. Детали строения мостиковых групп между пáрами оснований в отдельных цепях двойной спирали ДНК: *а* — пара тимин–аденин; *б* — пара цитозин–гуанин

экспериментально, вследствие чего ее опубликованные значения находились в интервале 150–250 кДж · моль$^{-1}$. Теоретически рассчитанное недавно значение этой величины составляет 169 кДж · моль$^{-1}$, что хорошо согласуется с величиной 163 ± 4 кДж · моль$^{-1}$, полученной при исследовании ион-циклотронного резонанса [61]. По-видимому, водородная связь между молекулой муравьиной кислоты и фторид-ионом $[HCO_2H\cdots F^-]$ приблизительно на 30 кДж · моль$^{-1}$ прочнее, чем рассчитанная в том же базисе связь в HF_2^- [62].

Первоначально при обсуждении природы водородной связи использовали электростатический подход, чтобы избежать сложностей, связанных с приписыванием водороду валентности, превышающей единицу. Подобные расчеты действительно могут воспроизвести экспериментальные значения энергии водородной связи и дипольных моментов, но такую проверку нельзя считать строгой из-за возможности достаточно вольного размещения зарядов. Чисто электростатическая теория не способна объяснить существенное увеличение интенсивности валентных колебаний ν(A–H) при образовании водородной связи или уменьшение интенсивности деформационных колебаний δ(A–H). Еще важнее то, что она не может объяснить отсутствие корреляции между силой водородной связи и дипольным моментом основания B, а также сдвиги частот электронных переходов. Кроме того, электростатический подход не предусматривает существования нелинейных связей A–H···B, хотя известно много таких примеров с углом в интервале 150–180° [46].

При использовании метода валентных связей рассматривают до пяти вкладов в полную волновую функцию связи [45], которые теперь принято считать просто расчетными средствами для приближения к истинной волновой функции. Была использована также теория возмущений, которая распределяет результирующую энергию связи на следующие составляющие: 1) электростатическая энергия взаимодействия между фиксированными ядрами и электронными облаками в образующих связь молекулах; 2) энергия обменного взаимодействия (отталкивания) между электронами с одинаковым спином (принцип Паули); 3) энергия поляризации, обусловленная притяжением между поляризуемым облаком заряда одной молекулы и постоянными мультиполями другой молекулы; 4) квантовомеханическеая энергия переноса заряда; 5) дисперсионная энергия, обусловленная эффектом второго порядка — притяжением индуцированных в обеих молекулах диполей. Результаты расчетов свидетельствуют о преобладании электростатических эффектов, особенно в случае слабых связей, но по мере усиления связи вклад ковалентности увеличивается. Таким же способом можно распределить на составляющие энергию, полученную при расчетах *ab initio* методом ССП МО [63]. Например, для димера воды $HOH\cdots OH_2$ расчет дал следующие значения названных выше пяти слагаемых полной энергии: $E_{эл} = -26{,}5$; $E_{отт} = +18$; $E_{пол} = -2$; $E_{пер.зар} = -7{,}5$; $E_{дисп} = 0$ кДж · моль$^{-1}$. Учитывая также энергию спаривания электронов, равную −0,5 кДж · моль$^{-1}$, для полной энергии притяжения получим $\Delta E_0 = E_{димер} - 2E_{мономеры} = -18{,}5$ кДж · моль$^{-1}$. Чтобы рассчитать изменение энтальпии ΔH_{298} для сопоставления с экспериментальным значением в табл. 3.9, нужно принять во внимание работу расширения и учесть различные спектроскопические степени свободы:

$$\Delta H_{298} = E_0 + \Delta(PV) + \Delta E_{трансл} + \Delta E_{колеб} + \Delta E_{вращ}$$

Подобные расчеты могут также дать информацию о влиянии водородной связи на распределение электронной плотности во взаимодействующих частицах. Общепризнано, что в системе X–A–H···B–Y по сравнению с изолированными частицами XAH и BY происходит увеличение электронной плотности у атомов X, A и B и ее уменьшение у атомов H и Y. В случае относительно сильной связи (20–40 кДж · моль$^{-1}$) происходит также небольшой перенос заряда (~0,05 заряда электрона) от BY к XAH. Фактически для всех нейтральных димеров увеличение длины связи A–H при образовании водородной связи очень мало (< 0,005 нм), единственным изученным теоретически исключением служит комплекс $ClH\cdots NH_3$, в котором протон занимает положение между полной фиксацией на HCl и полным переносом на NH_3,

Из предшествующего обсуждения следует, что неразветвленную водородную связь A–H···B можно рассматривать как трехцентровую четырехэлектронную связь, в которую вовлечены две пары электронов — связывающая пара A–H и неподеленная пара B. Степень разделения заряда при образовании связи зависит от природы донора протона группы AH и основания Льюиса B. Особенно поучительно иллюстрируемое рис. 3.11 соответствие между формализмом трехцентровой водородной связи и трехцентровыми связями, часто используемыми при рассмотрении боранов, полигалогенидов и соединений ксенона. Известно также много примеров, когда водород выступает в качестве мостика между атомами металлов в бинарных и более сложных гидридах, некоторые из них приведены в следующем разделе.

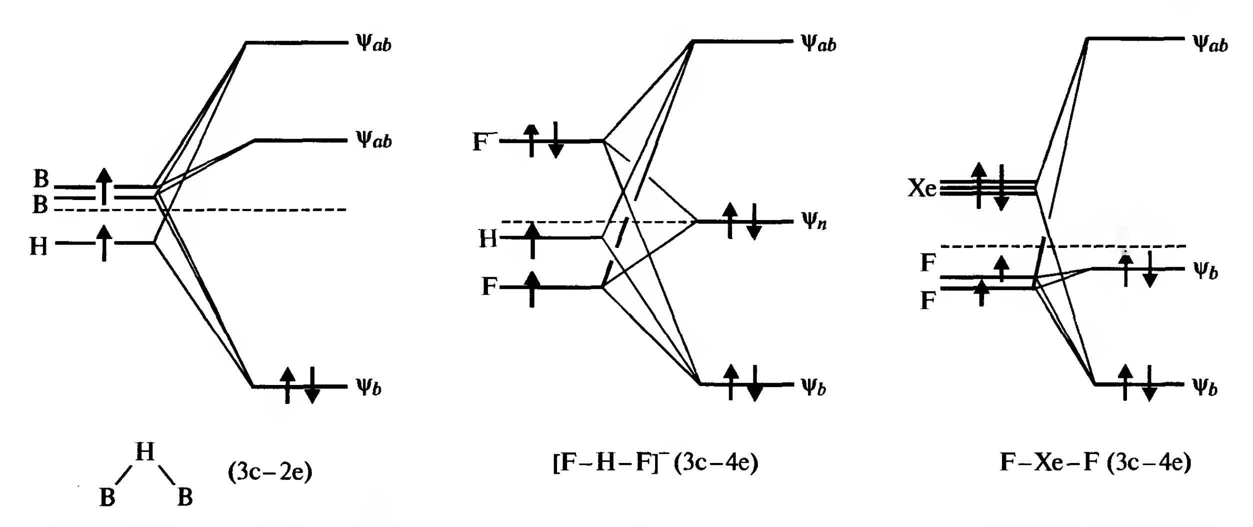


Рис. 3.11. Схематическое изображение уровней энергии для различных типов трехцентровой связи. Электронодефицитная связь B–H–B нелинейна, электроноизбыточная связь F–Xe–F линейна, водородная связь A–H···B может быть линейной или нелинейной в зависимости от образующих ее соединений

3.7. Водородные соединения элементов [64–66]

Водород соединяется со многими элементами, образуя с ними бинарные гидриды MH_x (или M_mH_n). Гидриды образуют все элементы главных групп за исключением благородных газов и, возможно, индия и таллия, а также все уже изученные лантаниды и актиниды. Гидриды образуют также более электроположительные переходные элементы, особенно Sc, Y, La, Ac, Ti, Zr, Hf и в меньшей степени V, Nb, Ta, Cr, Cu, Zn. Гидриды других переходных элементов или не существуют, или плохо изучены, за исключением палладия, который в этом отношении исследован лучше всех других металлов [67]. Итог сказанному подводит рис. 3.12, на котором приведены идеализированные формулы известных гидридов, хотя многие элементы *d*- и *f*-блоков образуют фазы переменного состава.

Бинарные гидриды элементов традиционно подразделяют на различные классы в соответствии с предполагаемой природой связи: ионные, металлические, ковалентные, полимерные и «промежуточные» или «пограничные». Однако такую классификацию нельзя признать удовлетворительной, так как природа связи во многих случаях понята еще плохо. Кроме того, эта классификация не обращает внимания на почти непрерывное изменение свойств (а значит и типов связи?) между членами различных классов. Вряд ли правильно также утверждать, что различные типы связи взаимно исключают друг друга; наоборот, более вероятно, что во многих случаях присутствует более чем один тип связи. Такая ситуация характерна не только для гидридов. Примерно так же обстоит дело с бинарными галогенидами, оксидами, сульфидами и др. Это напоминает нам, что различные модели химической связи представляют лишь сильно упрощенные предельные случаи, а в большинстве реальных систем ситуация значительно сложнее, чем это может быть описано какой-либо моделью. Например, оксиды можно было бы классифицировать на ионные (MgO), металлические (TiO, ReO_3), ковалентные (CO_2), полимерные (SiO_2) или промежуточные между этими классами, хотя адекватная теория связи могла бы указать на произвольную природу этих определений, которые просто подчеркивают конкретные особенности всей совокупности молекулярных орбиталей и их заселенности электронами.

Металлы 1-й и 2-й групп периодической системы непосредственно реагируют с водородом, образуя белые кристаллические стехиометрические гидриды состава MX и MX_2 соответственно. Солеобразный характер этих соединений был понят в 1916 г. Г. Льюисом, предположившим, что они содержат гидрид-ион H^-. Вскоре после этого (1920 г.) К. Моерс показал, что при электролизе расплавленного LiH (т. пл. 692 °C) соответствующее количество водорода действительно выделяется на аноде, тогда как другие гидриды разлагаются до достижения ими температуры плавления. Как и следовало ожидать, модель ионной связи в наибольшей степени применима к более тяжелым (с бо́льшим размером атома) элементам каждой группы, а ковалентность более выражена у гидри-

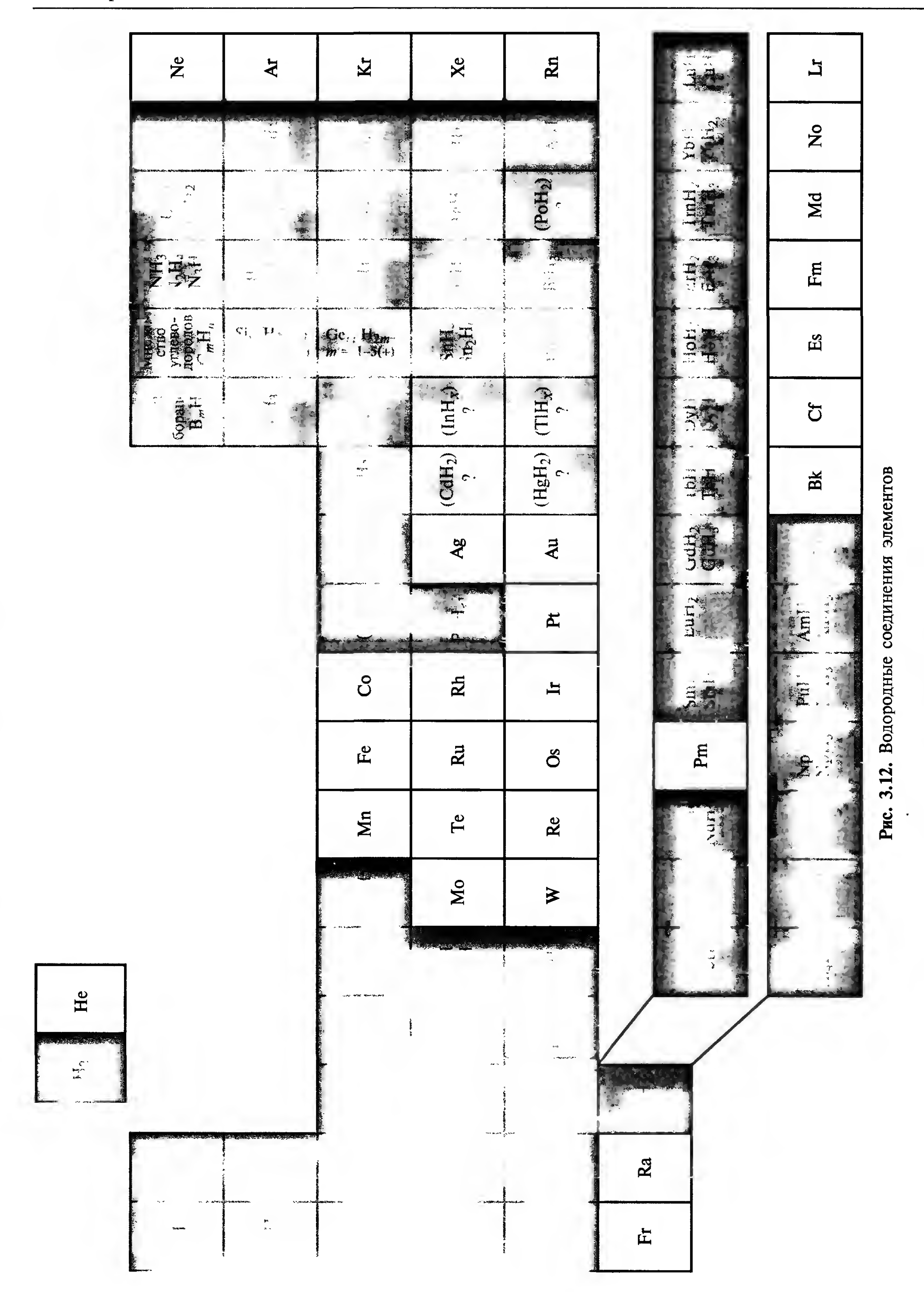


Рис. 3.12. Водородные соединения элементов

дов легких элементов — LiH, MgH_2 и особенно у BeH_2, который лучше всего описывать с помощью полимерных ковалентных мостиковых связей. Рентгеноструктурные и нейтронографические исследования показали, что гидриды щелочных металлов имеют кубическую структуру NaCl (с. 230), гидрид магния MgH_2 кристаллизуется в тетрагональной структуре TiO_2 (тип рутила) (т. 2, с. 299), а CaH_2, SrH_2 и BaH_2 — в ромбической структуре типа $PbCl_2$ (с. 360). Радиус гидрид-иона H^- ($1s^2$) значительно изменяется в зависимости от природы металла вследствие легкой деформируемости электронной пары, окружающей протон. Приведенные ниже типичные значения можно сопоставить с $r(F^-) \approx 0{,}133$ нм и $r(Cl^-) \approx 0{,}184$ нм.

Соединение	MgH_2	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	Свободный H^- (расчет)
$r(H^-)$, нм	0,130	0,137	0,146	0,152	0,154	0,152	0,208

Минимальное расстояние М–М в этих соединениях часто меньше, чем в самом металле, что не должно удивлять, так как это общая особенность многих соединений, в которых имеется заметное разделение заряда. Например, наименьшее межатомное расстояние Са–Са в металлическом кальции составляет 0,393 нм, в CaH_2 — 0,360 нм, в CaF_2 — 0,380 нм и в CaO — всего 0,340 нм (почему?).

Термическая устойчивость гидридов щелочных металлов уменьшается от лития к цезию. Температура, при которой в результате обратимой диссоциации давление водорода достигает 10 мм рт. ст., равна ~550 °С для LiH, ~210 °С для NaH и KH, ~170 °С для RbH и CsH. Соответствующие величины для гидридов щелочноземельных металлов таковы: CaH_2 — 885 °С, SrH_2 — 585 °С, BaH_2 –230 °С, а для MgH_2 — всего 85 °С. Реакционная способность гидридов заметно зависит от их чистоты и дисперсности и возрастает от лития к цезию и от кальция к барию, при этом CaH_2 несколько менее активен, чем LiH. Реакция двух последних соединений с водой служит удобным источником водорода, тогда как NaH реагирует с водой еще более бурно, чем сам натрий. RbH и CsH самопроизвольно воспламеняются в сухом воздухе.

Переходя далее к 3-й группе и обращаясь к рис. 3.12, мы видим, что гидриды предельной стехиометрии MH_2 образуют также Sc, Y, La, Ac и почти все лантаниды и актиниды. В особом случае EuH_2 (Eu^{II} $4f^7$) и YbH_2 (Yb^{II} $4f^{14}$) гидриды изоструктурны с CaH_2, и модель ионной связи дает приемлемое описание наблюдаемых свойств; однако YbH_2 способен поглощать водород вплоть до состава, близкого к $YbH_{2,5}$. Другие гидриды имеют кристаллическую структуру флюорита (CaF_2) (с. 120), а лишний валентный электрон делокализован, чем обусловлена значительная металлическая проводимость таких гидридов. Например, LaH_2 представляет собой темно-серое хрупкое вещество с проводимостью около 10 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ (~1% от проводимости металлического лантана). При дальнейшем поглощении водорода проводимость плавно снижается до $< 10^{-1}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ для кубической фазы LaH_3 (ср. с ~$3 \cdot 10^{-5}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ для YbH_2). Гидриды других элементов 3-й группы, а также лантанидов и актинидов похожи на гидриды лантана.

Ведется оживленная полемика относительно интерпретации этих и других свойств гидридов и гидридных фаз элементов *d*- и *f*-блоков [64, 66], в ходе которой представляются убедительные аргументы в пользу присутствия в них как гидрид-иона H^-, так и протонов H^+. Эти трудности снова возвращают нас к проблемам, сопровождающим любую классификацию, основанную на предполагаемом типе связи, и подтверждают, что феноменологический подход, который описывает наблюдаемые свойства, служит более надежным основанием для дискуссии. Так, преимущественно ионная природа фазы не может быть надежно обоснована исходя из кристаллической структуры или из рассчитанных энергий решетки, так как многие металлические сплавы кристаллизуются в структуре типа NaCl или CsCl (например, LaBi, β-латунь и др.), а расчеты энтальпии, как известно, нечувствительны к типу связи.

Гидриды предельного состава MH_3 имеют сложные структуры, и есть основания полагать, что третий атом водорода иногда связан в кристалле менее прочно. В гидридах легких (т.е. с бóльшим размером атомов) лантанидов La, Ce, Pr, Nd водород занимает октаэдрические позиции, и LaH_3 имеет кубическую структуру Li_3Bi [57]. Гидриды Y и более тяжелых лантанидов Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Lu, а также актинидов Np, Pu и Am кристаллизуются в гексагональной структуре HoH_3. Это весьма сложная структура, основанная на расширенной элементарной ячейке, содержащей 6 атомов Ho и 18 атомов H [68]. Идеализированная структура представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку атомов Ho с 12 тетраэдрически координированными и 6 октаэдрически координированными атомами H. Однако, чтобы освободить пространство для достаточно больших атомов Ho, расположенные рядом пáры тетраэдрических атомов H слегка смещены и, кроме того, наблюдается более существенное смещение «ок-

таэдрических» атомов H к плоскостям атомов Ho, вследствие чего два атома H оказываются фактически на этих плоскостях в тригональном окружении тремя атомами гольмия. Таким образом, в структуре присутствуют три типа атомов водорода, имеющих соответственно окружение из 14, 11 и 9 соседних атомов водорода в искаженных тригональной, октаэдрической и тетраэдрической позициях. Каждый атом H имеет три соседних атома Ho на расстояниях 0,210, 0,217 или 0,224–0,299 нм соответственно, а каждый атом гольмия — 11 соседних атомов водорода: девять на расстояниях 0,210–0,229 нм и два на расстояниях 0,248 нм. Трижды координированный водород весьма необычен и встречается еще только в сложной кубической фазе гидрида тория Th_4H_{15}.

Уран образует два гидрида стехиометрического состава UH_3. Обычная β-форма имеет сложную кубическую структуру и является единственной формой, если вещество получают при температуре выше 200 °C. Ниже этой температуры увеличивается количество немного более плотной кубической α-формы, которая переходит в β-фазу при нагревании до 250 °C. Обе фазы ферромагнитны и обладают металлическими свойствами. Гидрид урана обычно используют как исходный материал при синтезе соединений урана, поскольку он тонкодисперсен и очень реакционноспособен. Он применяется также для очистки и регенерации газообразного водорода (или дейтерия).

Гидриды Ti, Zr и Hf отличаются значительным непостоянством состава и строения. При достаточной чистоте их предельные фазы MH_2 образуют тяжелые, металлического вида кристаллы со структурой флюорита (TiH_2) или с объемноцентрированной тетрагональной структурой (ZrH_2, HfH_2, ThH_2), но имеется также несколько фаз переменного состава и сложного строения, с несколькими расстояниями M–H, в которых наблюдается дефицит водорода [57, 64, 66]. Эти фазы (и подобные фазы на основе Y, Ce и Nb) интенсивно изучались в последние годы в связи с их возможным применением в качестве замедлителей, отражателей и компонентов защиты в высокотемпературных мобильных ядерных реакторах.

Гидриды с промежуточными или металлическими свойствами образуют также V, Nb и Ta, но они намного менее устойчивы по сравнению с рассмотренными выше соединениями, а их состав изменяется в широких пределах. Хром также образует гидрид CrH, который лучше синтезировать электролитически, а не посредством прямой реакции металла с водородом. Он имеет структуру анти-NiAs (с. 519). У большей части других элементов в этой области периодической таблицы химическое сродство к водороду выражено слабо или вовсе отсутствует, что дало повод к выражению «водородный пробел» («*hydrogen gap*»). Важным исключением является система палладий–водород, которая обсуждается на с. 475 (т. 2).

Гидриды элементов следующих далее главных групп периодической системы не представляют особых трудностей для классификации, и их целесообразнее рассматривать при обсуждении химии отдельных элементов. Многие из этих гидридов представляют собой ковалентные молекулярные соединения, хотя, как уже отмечалось выше, некоторые из них могут быть ассоциированы посредством водородных связей. Особого внимания заслуживают катенация, свойственная элементам 14-й группы, и сложность состава и строения гидридов бора (с. 150). Гидриды алюминия, галлия, цинка (и бериллия) склонны к еще более существенной ассоциации посредством связей M–H–M, но их исследование и детальное выяснение структуры оказались чрезвычайно трудными.

Следует упомянуть еще о двух важных группах гидридных соединений, которым уделяется много внимания в последующих главах. Первая — это группа комплексных гидридов металлов, к которой принадлежат $LiBH_4$, $NaBH_4$, $LiAlH_4$, $Al(BH_4)_3$ и т.д. [69]. Ко второй относятся соединения, в которых атом водорода выступает как монодентатный или бидентатный (мостиковый) лиганд в комплексах переходных элементов [70–73]. Число таких соединений постоянно растет, первыми из них были $[Fe(CO)_4H_2]$ и $[Co(CO)_4H]$, открытые в начале 1930-х гг. В. Хибером, а в настоящее время эта группа демонстрирует поразительное разнообразие структурных типов. Малый размер атомов водорода позволяет получать такие комплексы, как $[ReH_9]^{2-}$; известны также мостиковые комплексы, например линейный $[Cr_2(CO)_{10}H]^-$ и изогнутый $[W_2(CO)_9H(NO)]$. Комплексы с лигандом η^2-H_2 обсуждаются на с. 50–53. Особого внимания заслуживает также роль гидридных комплексов в гомогенном катализе.

Литература

1 J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 1, Chap. 3, Longmans, Green & Co, London, 1922.

2 K.M. Mackay, The element Hydrogen, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 1. K.M. Mackay, M.F.A. Dove, Deuterium and tritium, *ibid.*, Vol. 1, Chap. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973.

3 N.J. Kirchner, M.T. Bowers, *J. Chem Phys.*, **86**, 1301–1310 (1987).
4 M. Okumura, K.I. Yeh, Y.T. Lee, *J. Chem Phys.*, **88**, 79–91 (1988) и ссылки из этой статьи.
5 T.A. Czuppon, S.A. Knez, D.S. Newsome, Hydrogen, in *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Vol. 13, Wiley, New York, 1995, pp. 838–894.
6 P. Häussinger, R. Lohmüller, A.M. Watson, Hydrogen, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., Vol. A13, WCH, Weinheim, 1989, pp. 297–442.
7 C.-H. Cheng, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5969–5970 (1978).
8 D.P. Gregory, The hydrogen economy, Chap. 23 in *Chemistry in the Environment,* Readings from *Scientific American*, 1973, pp. 219–227.
9 L.B. McGown, J. O'M. Bockris, *How to Obtain Abundant Clean Energy*, Plenum, New York, 1980, 275 pp. L.O. Williams, *Hydrogen Power*, Pergamon Press, Oxford, 1980, 158 pp.
10 C.J. Winter, J. Nitsch (eds.), *Hydrogen as an Energy Carrier*, Springer Verlag, Berlin, 1988, 377 pp.
11 B. Bogdanović, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 262–273 (1985).
12 G. Vasaru, D. Ursu, A. Mihăilă, P. Szent-Györgyi, *Deuterium and Heavy Water*, Elsevier, Amsterdam, 1975, 404 pp.
13 H.K. Rae (ed.), *Separation of Hydrogen Isotopes,* ACS Symposium Series No. 68, 1978. 184 pp.
14 L. Melander, W.H. Saunders, *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, Wiley, New York, 1980, 331 pp.
15 E.A. Evans, *Tritium and ins Compounds*, 2nd edn., Butterworths, London, 1974, 840 pp. E.A. Evans, D.C. Warrell, J.A. Elvidge, J.R. Jones, *Handbook of Tritium NMR Spectroscopy and Applications,* Wiley, Chichester, 1985, 249 pp.
16 H. Andres, H. Morimoto, P.G. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 627–628 (1990).
17 D.S. Moore, S.D. Robinson, *Chem. Soc. Revs.*, **12**, 415–452 (1983).
18 A. Dedieu (ed.), *Transition Metal Hydrides*, VCH, Berlin, 1991, 416 pp.
19 T.P. Fehlner, *Polyhedron*, **9**, 1955–1963 (1990).
20 G.J. Kubas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 61–62 (1980).
21 G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.I. Swanson, P.I. Vergamini, H.J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 452–454 (1984).
22 G.J. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 120–128 (1988).
23 R.H. Crabtree, D.G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.*, **28**, 229–338 (1988); R.H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 95–101 (1990).
24 A.G. Ginzburg, A.A. Bagatur'ants, *Organomet. Chem. in USSR,* **2**, 111–126 (1989).
25 X.L.R. Fontaine, E.H. Fowles, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 482–483 (1988).
26 M.T. Haward, M.W. George, S.M. Howdle, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 913–915 (1990).
27 M.T. Haward, M.W. George, P. Hamley, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1101–1103 (1991).
28 R.H. Crabtree, D.G. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3124–3125 (1984).
29 X.-L. Luo, R.H. Crabtree *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 189–190 (1990).
30 T. Angliguie, B. Chaudret, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 155–157 (1989).
31 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8725–8726 (1988). См. также L.D. Field, A.V. George, E.Y. Malouf, D.J. Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 931–933 (1990).
32 L. Brammer, J. A.K. Howard, O. Johnson, T.F. Koetzle, J.L. Spencer, A.M. Stringer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 241–243 (1991).
33 D.M. Heinekey, N.G. Payne, G.K. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2303–2305 (1988).
34 G.A. Ozin, J. Garcia-Prietò, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3099–3100 (1986).
35 F.A. Cotton, R.L. Luck, *Inorg. Chem.*, **30**, 767–774 (1991).
36 C. Hampton, W.R. Cullen, B.R. James, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6918–6919 (1988). Здесь P–N — это сложный замещенный ферроценовый лиганд. См. также A.M. Joshi, B.R. James, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1785–1786 (1989).
37 M. Cazanoue, Z. He, D. Neilbecker, R. Mathieu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 307–309 (1991).
38 R.P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd edn. Chapman & Hall, London, 1973, 223 pp.
39 A.I. Vogel, *Quantitative Chemical Analysis*, 5th edn., Sections 2.12–2.27, pp. 31–60. Longman, London, 1989.
40 A. Hulanicki, *Reactions of Acids and Bases in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood (Wiley), Chichester, 1987, 308 pp.
41 D. Rosenthal, P. Zuman, Acis-base equilibriua, buffers and titrations in water, Chap. 18 in I.M. Kolthoff, P.J. Elving (eds.), *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd edn., Vol. 2, Part 1, 1979, pp. 157–236. Последующие главы (с. 237–440) посвящены кислотно-основным равновесиям и титрованию в неводных растворах.
42 L.G. Sillén, *Q. Rev. (London),* **13**, 146–168 (1969); *Pure Appl. Chem.*, **17**, 55–78 (1968).
43 C.H. Rochester, *Acidity Functions*, Academic Press, London, 1970, 300 pp.
44 G.A. Olah, G.K.S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, 1985, 371 pp.
45 О. Пиментел, А. Мак-Клелан, *Водородная связь*, пер. с англ. — М.: Мир, 1964.
46 W.C. Hamilton, J.A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, W.A. Benjamin, New York, 1968, 284 pp.
47 J. Emsley, *Chem. Soc. Revs.*, **9**, 91–124 (1980).
48 R. Taylor, O. Kennard, W. Verichel, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 244–248 (1984).
49 J.L. Alonso, E.D. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1248–1251 (1980).
50. V. Cody, J. Hazel, D. Langs, *Acta Crystallogr.*, **B33**, 905–7 (1977).
51 S.H. Whitlow, *Acta Crystallogr.*, B**28**, 1914–1919 (1972).
52 R.L. Harlow, C. Li, M.P. Sammes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 818–819 (1984).
53 P. Ahlberg, O. Davidsson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 623–624 (1987).
54 Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, пер. с англ. — М., 1978.
55 H.-G. Unruh, Ferroelectrics, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A10, VCH, Weinheim, 1987, pp. 309–321 (и приведенные в этой статье ссылки).
56 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn., Chap. 12, Cornell University Press, Ithaca, 1969. (Есть русский перевод 1-го изд. Л. Паулинг, *Природа химической связи.* — М.: Госхимиздат, 1947.)
57 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия.* В 3-х т., пер. с англ. — М.: Мир; т. 1, 2 — 1987, т. 3 — 1988.
58 G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer Verlag, Berlin, 1991, 567 pp.

59 A.C. Legon, D.J. Millen, *Chem. Soc. Revs.*, **21**, 71–78 (1992).
60 P.A. Collman, Chap. 3 in H.F. Schaeffer (ed.), *Applications of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York, 1977.
61 J. Emsley, *Polyhedron*, **4**, 489–490 (1985).
62. J. Emsley, O.P.A. Hoyte, R.E. Overill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 225 (1977).
63 H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1316–1332 (1977).
64 K.M. Mackay, *Hydrogen Compounds of the Metallic Elements*, E. and F.N. Spon, London, 1966, 168 pp.; Hydrides, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 2, Pergamon Press, Oxford, 1973.
65 E. Wiberg, E. Amberger, *Hydrides of the Elements of Main Groups I-IV*, Elsevier, Amsterdam, 1971, 785 pp.
66 W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz (eds.), *Metal Hydrides*, Academic Press, New York, 1968, 791 pp.
67 F.A. Lewis, *The Palladium-Hydrogen System*, Academic Press, London, 1967, 178 pp.
68 M. Mansmann, W.E. Wallace, *J. de Physique*, **25**, 454–459 (1964).
69 A. Hajos, *Complex Hydrides*, Elsevier, Amsterdam, 1979, 398 pp.
70 J.C. Green, M.L.H. Green, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Chap. 48, Pergamon Press, Oxford, 1973.
71 H.D. Kaesz, R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, **72**, 231–281 (1972).
72 A.P. Humphries, H.D. Kaesz, *Progr. Inorg. Chem.*, **25**, 145–222 (1979).
73 G.L. Geoffroy, *Progr. Inorg. Chem.*, **27**, 123–151 (1980).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

4 Литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций

4.1. Введение

Щелочные металлы образуют однородную группу исключительно активных элементов и хорошо иллюстрируют сходство и закономерности, вытекающие из периодического закона (см. гл. 2). Их физические и химические свойства можно легко объяснить, исходя из их простой электронной конфигурации ns^1, поэтому они разносторонне изучены всевозможными экспериментальными и теоретическими методами. Соединения натрия и калия известны с древних времен; оба элемента имеют важное значение для жизни животных. Они также занимают большое место в розничной и оптовой торговле и химической промышленности. Литий был впервые идентифицирован как самостоятельный химический элемент в начале XIX в., однако стал применяться в промышленных масштабах лишь около 40 лет назад. Рубидий и цезий вызывают интерес с научной точки зрения, однако в промышленности пока используются мало. Франций, неуловимый элемент номер 87, существует в природе лишь короткое время благодаря малому периоду полураспада, поэтому и был открыт лишь в 1939 г.

4.2. Элементы

4.2.1. Открытие и выделение

Впечатляющий успех (в 1807 г.) Гемфри Дэви (которому тогда было 29 лет) в выделении металлического калия электролизом расплавленного едкого кали (KOH) слишком хорошо известен, чтобы обсуждать его подробно [1]. Через несколько дней тем же способом он получил из расплавленного едкого натра шарики расплавленного натрия. Предыдущие эксперименты с водными растворами были неудачными из-за высокой реакционной способности этих новых элементов. Названия, выбранные Дэви, отражают происхождение этих элементов (*sodium* — из соды (*soda*), *potassium* — из поташа (*potash*)).

Литий был признан новым щелочным металлом А. Арфведсоном в 1817 г., когда он работал ассистентом в лаборатории Й. Берцелиуса. Он заметил, что соединения лития похожи на соединения натрия и калия, однако его карбонат и гидроксид менее растворимы в воде. Впервые литий был выделен из слоистого силикатного минерала петалита $LiAlSi_4O_{10}$. Арфведсон показал также, что он содержится в сподумене (силикатный пироксен) $LiAlSi_2O_6$ и в лепидолите (слюда), который имеет приблизительный состав $K_2Li_3Al_4Si_7O_{21}(OH,F)_3$. Он выбрал название литий (от греческого λιθος — камень) в противовес растительному происхождению открытых Дэви натрия и калия. Дэви выделил металлический литий в 1818 г. электролизом расплавленного Li_2O.

Рубидий был открыт как примесь в лепидолите Р. Бунзеном и Г. Кирхгоффом в 1861 г. через несколько месяцев после открытия ими же цезия (1860 г.) в минеральных водах. Эти два элемента стали первыми из элементов, открытых с помощью спектрального анализа, который был изобретен Бунзеном и Кирхгоффом годом ранее (в 1859 г.). Их названия отражают цвета наиболее ярких линий в их спектрах (от латинского *rubidus* — глубокий красный, *caesius* — небесно-голубой).

Франций был впервые обнаружен в 1939 г. в результате элегантной радиохимической работы Маргарит Перей, которая назвала элемент в честь своей

страны. Он присутствует в природе в следовых количествах, образуясь в результате редкого (1,38%) распада ^{227}Ac в ряду ^{235}U:

$$^{227}_{89}\mathrm{Ac} \xrightarrow[t_{1/2}\ 21,77\ \text{лет}]{\alpha(1,38\%)} {}^{223}_{87}\mathrm{Fr} \xrightarrow[21,8\ \text{мин}]{\beta^-} {}^{223}_{88}\mathrm{Ra} \xrightarrow[11,43\ \text{сут}]{\alpha}$$

Его общее содержание оценивается в $2 \cdot 10^{-22}\%$, что соответствует всего лишь 15 г в километровой толще земной коры. С помощью ядерных реакций получены и другие изотопы франция, однако они имеют еще меньший период полураспада, чем ^{223}Fr, — β^--излучатель с периодом полураспада 21,8 мин. Из-за высокой радиоактивности франция можно работать лишь со следовыми количествами этого элемента.

4.2.2. Распространенность и нахождение в природе

Несмотря на химическое сходство, литий, натрий и калий, как правило, не встречаются вместе в природе, в основном, из-за различий в атомных размерах (см. табл. 4.2 на с. 80). Литий обычно присутствует в железо-магниевых минералах, где он частично замещает магний. Его содержание в горных породах земной коры не превышает $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ (по массе), что отражает относительно малую распространенность элемента во Вселенной (см. гл. 1). По распространенности литий близок к галлию ($1,9 \cdot 10^{-3}\%$) и ниобию ($2,0 \cdot 10^{-3}\%$). Наиболее важный минерал — сподумен $LiAlSi_2O_6$, большие месторождения которого имеются в США, Канаде, Бразилии, Аргентине, бывшем СССР, Испании, Китае, Зимбабве и Конго. Промышленное применение лития и его соединений обсуждается в дополнении 4.1. Мировое производство соединений лития в пересчете на металл в 1994 г. составило 5700 т (что эквивалентно 30 тыс. т карбоната лития), из них более 70% приходится на долю США.

Натрий (2,27%) — седьмой по распространенности элемент в земной коре и пятый из наиболее распространенных металлов (после алюминия, железа, кальция и магния). Калий (1,84%) — следующий по распространенности элемент после натрия. Огромные отложения солей натрия и калия в относительно чистом виде существуют на всех континентах; они образовались в результате испарения древних морей. Этот процесс продолжается и в настоящее время в озере Солт-Лейк (штат Юта), Мертвом море и других местах. Натрий встречается в виде каменной соли (NaCl), а также карбоната (трона), нитрата (селитра), сульфата (мирабилит), бората (бура, кернит) и т.д. Калий встречается в виде простого хлорида (сильвин), а также двойного хлорида $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлит) и безводного сульфата $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (лангбейнит). Неиссякаемые запасы NaCl имеются в природных рассолах и океанических водах (около 30 кг $\cdot$ м$^{-3}$). Подсчитано, что каменная соль в количестве, эквивалентном содержанию NaCl в мировом океане, занимала бы объем 19 млн км^3 (на 50% больше, чем общий объем Североамериканского континента выше уровня моря). Призма такого объема, имеющая площадь основания 1 км^2, была бы в 47 раз выше, чем расстояние от Земли до Луны. Отметим также, что хотя натрий и калий почти одинаково распространены в горных породах, в океане натрия примерно в 30 раз больше, чем калия. Это связано, в частности, с тем, что соли калия, содержащие большие анионы, менее растворимы, чем соли натрия; к тому же калий более прочно связывается в комплексных силикатах и алюмосиликатах в почве (ионный обмен в глинах). Кроме того, калий, который выщелачивается из горных пород, в большей степени поглощается растениями, в то время как натрий может продвигаться к морю. Калий — важный элемент для растений, рост диких растений часто ограничивается доступностью калия.

Огромная роль NaCl в химической индустрии обсуждается в дополнении 4.2, а информация о солях калия изложена в дополнении 4.3.

Рубидий ($7,8 \cdot 10^{-3}\%$, как у никеля, меди и цинка) и цезий ($2,6 \cdot 10^{-4}\%$, как у брома, гафния и урана) значительно менее распространены, чем натрий и калий, и лишь недавно стали доступны в заметных количествах. Чистые рубидийсодержащие минералы неизвестны; большую часть его получают в качестве побочного продукта при производстве лития из лепидолита. Цезий встречается в гидратированном алюмосиликате поллуците $Cs_4Al_4Si_9O_{26} \cdot H_2O$; его единственное промышленное месторождение находится в провинции Манитоба (Канада). Цезий (как и рубидий) получают как пробочный продукт при производстве лития. Рост интереса к литию с целью использования в термоядерных процессах с 1958 г. вместе с широким применением в автомобильных смазках (с. 76) сделали соединения рубидия и цезия значительно более доступными, чем прежде: годовое производство каждого из них составляет около 5 т.

Дополнение 4.1. Литий и его соединения [2–4]

Поразительное превращение лития из узкоспециального продукта в продукт многотоннажного производства за последние три десятилетия связано со многими ценными свойствами его соединений. В оптовой продаже имеется около 35 соединений лития, примерно такое же число доступно в небольших количествах для исследований. В промышленности литий в основном используется в виде стеарата лития, который применяется как загуститель и желирующий агент при превращении масел в консистентные смазки. Эти многоцелевые смазки сочетают инертность к действию воды с высокой устойчивостью к низким (–20 °C) и высоким (более 150 °C) температурам. Они легко получаются из $LiOH \cdot H_2O$ и животного или другого природного жира и занимают почти половину всего рынка автомобильных смазок в США.

Карбонат лития — наиболее важное соединение лития, получаемое в промышленности; он служит исходным веществом для производства большинства других его соединений. Он также используется в качестве флюса для нанесения фарфоровой эмали и в производстве специальных закаленных стекол (замещает более крупные ионы натрия). Литий или сразу вводится в состав стекла, или натриевое стекло погружают в ванну с расплавом солей, содержащих ионы лития, чтобы вызвать обмен катионов на его поверхности. Еще одно применение Li_2CO_3 — в производстве алюминия — резко возросло в последние годы, так как он позволяет на 7–10% увеличивать количество продукции за счет снижение температуры плавления электролита и увеличения силы тока. Кроме того на 25–50% уменьшается нежелательное выделение фтора, и стоимость продукции заметно снижается.

Металлический литий был впервые использован в промышленных целях (в 1920-е гг.) в виде сплава со свинцом для закаленных подшипников; в настоящее время он используется для производства высокопрочных легких алюминиевых сплавов, применяемых в самолетостроении. С магнием литий образует чрезвычайно прочный легкий сплав, который используется для изготовления бронированных пластин и элементов космических аппаратов. Например, сплав LA141, имеющий плотность 1,35 $г \cdot см^{-3}$, содержит 14% лития, 1% алюминия и 85% магния. Еще одно применение в металлургии — использование LiCl в качестве флюса при пайке алюминиевых частей автомобиля.

Гидроксид лития LiOH применяется в производстве смазок на основе стеарата лития (см. выше) и для абсорбции CO_2 в закрытых помещениях, например в космических кораблях (малый вес) и на подводных лодках. **Гидрид лития LiH** используется для получения водорода для военных, метеорологических и других целей, а LiD находит применение в термоядерном оружии и некоторых исследованиях (см. с. 25). Широко известно важное значение **$LiAlH_4$, Li/NH_3 и литийорганических реагентов** в синтетической органической химии, хотя эти соединения составляют лишь малую часть всего производимого лития. К другим областям специального применения относится растущее потребление сегнетоэлектриков, таких как **$LiTaO_3$**, для модулирования лазерных лучей (с. 62) и увеличивающееся использование термолюминесцентного LiF в рентгеновской дозиметрии.

Возможно, наиболее поразительное новое применение связано со сделанным в 1949 г. открытием, что небольшие (1–2 г) дозы **Li_2CO_3** при пероральном приеме приводят к эффективному воздействию на маниакально-депрессивные психозы. Механизм воздействия еще не совсем понятен, но побочных явлений пока не обнаружено. Такие дозы поддерживают содержание лития в крови около 1 $ммоль \cdot л^{-1}$; его действие может быть связано с влиянием лития на баланс Na/K и (или) Mg/Ca, так как литий проявляет химическое сходство с обеими парами элементов.

В будущем аккумуляторы на основе Li/FeS_x, возможно, станут перспективными накопителями избытка электроэнергии, который возникает в период непиковых нагрузок, и «чистыми» бесшумными источниками энергии для электромобилей. Эти батареи похожи на обычные свинцовые кислотные аккумуляторы наличием твердых электродов (отрицательный из сплава Li/Si, положительный из FeS_x) и жидкого электролита (расплав LiCl/KCl при 400 °C). К другим системам, существующим пока в виде опытных образцов, относятся ячейки Li/S и Na/S (см. т. 2, с. 34).

4.2.3. Производство и использование металлов

Содержание лития в большинстве руд составляет 1–3%; флотацией его повышают до 4–6%. Сподумен $LiAlSi_2O_6$ нагревают до ~1100 °C, чтобы превратить α-форму в более легкую и хрупкую β-форму, которую затем промывают H_2SO_4 при 250 °C и выщелачивают водой в виде $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Обработка с помощью Na_2CO_3 и HCl дает нерастворимый Li_2CO_3 и LiCl. По другому способу хлорид можно получить прокаливанием промытой руды с известняком $CaCO_3$ при 1000 °C, затем выщелачиванием водой в виде LiOH и действием HCl. В США также широко используется добыча из природных рассолов. Металл получают электролизом расплавленной смеси 55% LiCl и 45% KCl при ~450 °C; первое промышленное производство было налажено концерном “Металльгезельшафт” в Германии в 1923 г. В настоящее время ежегодное мировое производство составляет около 1000 т металлического лития. Соединения лития производятся, конечно, в бóльших количествах; их промышленное применение уже обсуждалось в дополнении 4.1.

Металлический натрий производят в количестве тысяч тонн электролизом расплавленной эвтектической смеси 40% NaCl и 60% $CaCl_2$ при ~580 °C в ячейке Даунса (производство начато Дюпоном в 1921 г. в г. Ниагара-Фолс). Металлические натрий и кальций выделяются на цилиндрическом стальном катоде и поднимаются по охлаждаемой труб-

Дополнение 4.2. Производство и применение хлорида натрия [5–7]

В химической промышленности NaCl используется больше, чем любое другое вещество. По этому показателю к нему приближаются лишь фосфатные породы. Ежегодное мировое потребление этих веществ превышает 150 млн т (168,7 млн т NaCl в 1982 г.). Бóльшая часть производится в Европе (39%), Северной Америке (34%) и Азии (20%), в то время как на Южную Америку и Океанию приходится лишь по 3%, а на Африку — 1%. Каменная соль образует обширные подземные месторождения (нередко в сотни метров толщиной), которые содержат более 90% NaCl. Типичное Чеширское соляное месторождение (главный источник NaCl в Великобритании) занимает площадь 60×24 км и имеет толщину около 400 м. Одно это месторождение содержит более 10^{11} т соли. Подобные месторождения имеются в штате Нью-Мексико в США, в районе р. Саскачеван в Канаде и многих других местах. Методы добычи зависят от местных условий и дальнейшего использования соли. Например, в Великобритании 82% экстрагируется в виде рассола для непосредственного использования в химической промышленности и около 18% добывается в виде каменной соли, в основном для применения на дорогах; менее 1% получают за счет испарения на солнце. В США, наоборот, только 55% переводится в рассол, в то время как 32% добывается в виде каменной соли, 8% получают вакуумным испарением, 4% — испарением на солнце и 1% — кристаллизацией.

Большинство отраслей неорганической химической промышленности базируется на соли, это вещество положило начало химическому производству. Никола Леблан (1742–1806), врач герцога Орлеанского, в 1787 г. разработал удобный процесс получения NaOH из NaCl (патент 1791 г.). Этот первый крупномасштабный промышленный химический процесс стал огромным технологическим достижением Европы и играл важную роль на протяжении XIX века. Он, однако, не имел большого значения для США, так как сначала было дешевле импортировать продукт из Европы, а когда в последней четверти XIX в. химическая индустрия США начала активно развиваться, процесс Леблана был вытеснен электролитическим процессом. В 1874 г. мировое производство NaOH составило 525 тыс. т, из которых 495 тыс. т были получены по способу Леблана; к 1902 г. производство достигло 1800 тыс. т., но по способу Леблана были получены только 150 тыс. т. Тем не менее до сих пор остаются большие возможности для инноваций и развития хлоро-щелочного и родственных производств. Например, в последние годы в связи с требованиями охраны окружающей среды и экономичности наблюдается постепенный переход от электролиза в ртутных ячейках к диафрагменным и мембранным ячейкам [7]. Аналогично, аммиачный способ (Сольве) для получения Na_2CO_3 сворачивается из-за трудности утилизации побочных продуктов (NH_4Cl и $CaCl_2$), а также роста стоимости NH_3 и возможности прямой добычи троны $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Тесно связанные химические процессы, основанные на соли, представлены на схеме на рис. 4.1. Детали баланса процессов несколько различаются в разных странах, однако данные по использованию соли в США являются весьма типичными: из 34,8 млн т, использованных в 1982 г., 48% было потрачено для хлоро-щелочного процесса и производства Na_2CO_3, 24% — для посыпания дорог, 6% — в пищевой промышленности, 5% — для кормления животных, 5% — в различных производствах (например, для бумажной пульпы, получения текстиля, металлов, резин и масел), 2% — во всех других химических производствах, а остальные 10% — для различных других целей. Промышленное производство и использование этих веществ (например, NaOH, Na_2CO_3, Na_2SO_4) обсуждается также в дополнении 4.4.

ке, в которой кальций затвердевает и падает обратно в расплав. Хлор, образующийся на центральном графитовом аноде, собирается под никелевым сводом и затем очищается. Калий таким способом получать нельзя, так как он слишком хорошо растворяется в расплавленном хлориде, чтобы всплывать на поверхность ячейки, и кроме того, легко испаряется при рабочих температурах, создавая опасные условия. Дополнительная трудность связана с образованием надпероксида, так как он реагирует с металлическим калием со взрывом. Поэтому промышленное производство металлического калия заключается в восстановлении расплавленного KCl металлическим натрием при 850 °C[1)].

Для получения металлических рубидия и цезия применяется аналогичный процесс с использованием металлического кальция при 750 °C и пониженном давлении.

Промышленное значение металлического натрия связано с его сильными восстановительными свойствами. Бóльшая часть производимого металла использовалась для получения $PbEt_4$ (или $PbMe_4$) — антидетонаторов для бензина — реакцией алкилхлоридов со сплавом натрия и свинца при высоком давлении. Сейчас эта область применения быстро сокращается из-за загрязнения окружающей среды. Еще одна важная область применения — производство титана, циркония и других металлов восстановлением их хлоридов;

[1)] Восстановление KCl натрием, на первый взгляд, противоречит обычному порядку реакционной способности (K > Na). Однако, при 850–880 °C устанавливается равновесие: $Na(г) + K^+(ж) \rightleftharpoons Na^+(ж) + K(г)$. Поскольку калий более летуч (см. с. 80), он испаряется легче; это смещает равновесие и способствует протеканию реакции. Фракционной перегонкой в насадочной колонне можно получить калий 99,5%-ной чистоты, но обычно для перевозки используют смеси натрия и калия. Сплавы, содержащие 15–55% натрия, являются при комнатной температуре жидкими, поэтому их легче транспортировать.

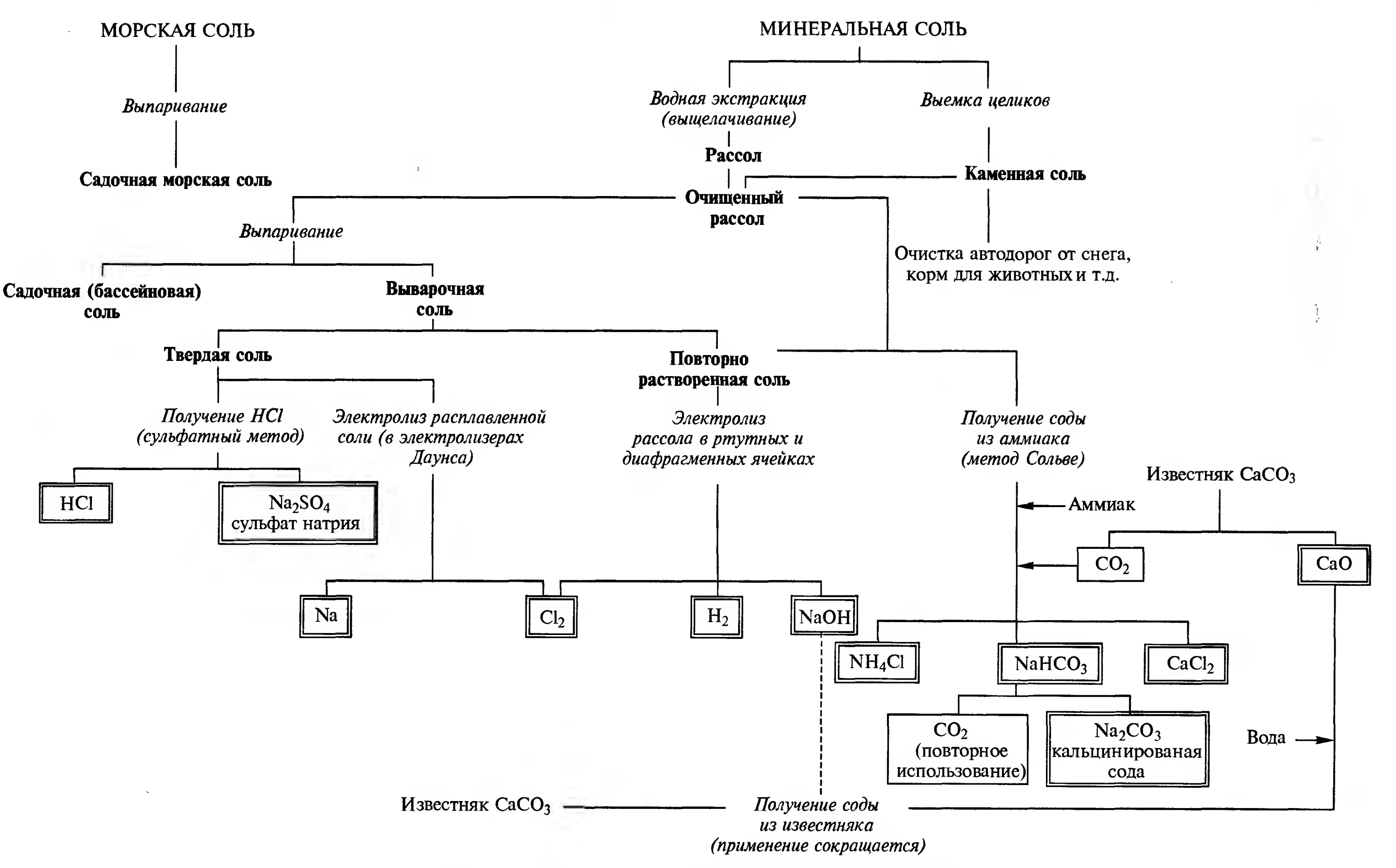


Рис. 4.1. Химические процессы, основанные на соли (NaCl)

Дополнение 4.3. Производство солей калия [8–10]

Наиболее важные минералы калия для химической промышленности — сильвин (KCl) и сильвинит (смешанная соль NaCl и KCl); используется также карналлит. Вода океанов содержит только ~0,06% KCl, хотя в некоторых внутренних водоемах и морях, таких как озеро Солт-Лейк или Мертвое море, его содержание может достигать 1,5%, что делает добычу экономически целесообразной. Растворимые минералы калия часто называют (неправильно) поташом; объемы промышленного производства всегда выражают в пересчете на K_2O. Массивные эвапоритовые пласты растворимых солей калия были впервые обнаружены в Штасфурте (Германия) в 1856 г., из них с 1861 по 1972 г. добывали поташ и каменную соль. Мировое производство в 1986 г. составило 28,6 млн т (в пересчете на K_2O); из них 35% было произведено в СССР и 24% — в Канаде.

В Великобритании доступные месторождения ограничиваются слоем толщиной около 11 м в районе Кливленд — Северный Йоркшир с общим запасом более 500 млн т. Возможна также добыча из рассолов. Так, Иордания имеет огромный завод, на котором ежегодно добывают миллионы тонн солей калия из Мертвого моря. Общее годовое производство в этой стране и Израиле сейчас такое же, как в США и Франции.

Калий — один из основных жизненно важных для роста растений элементов, и главным видом продукции (95%) являются калийные удобрения. Больше всего используется KCl; на его долю приходится более 90% калия, используемого в качестве удобрений. Применяют также K_2SO_4. Нитрат KNO_3 может служить отличным удобрением, но он имеет меньшее значение из-за высокой стоимости производства. Кроме использования в качестве удобрений KCl применяется в основном для производства KOH электролизом с использованием ртутного и мембранного процессов (около 0,7 млн т KOH во всем мире в 1985 г.). Он, в свою очередь, используется для получения других соединений и материалов, некоторые из них перечислены ниже (указано использование (в %) KOH в США в 1984 г.): K_2CO_3 — 25%, жидкие удобрения — 15%, мыло — 10%, жидкие моющие средства ($K_4P_2O_7$) — 9%, синтетический каучук — 5%, средства защиты урожая — 3%, $KMnO_4$ — 2%, другие химические реактивы — 26%, экспорт — 5%. Производство металлического калия сравнительно невелико; мировое производство в 1994 г. составило лишь ~500 т.

Основные области промышленного использования соединений калия (помимо KCl и KOH):

K_2CO_3 (из KOH и CO_2) используется, главным образом, для высококачественной декоративной стеклянной посуды, в оптических линзах, трубках цветных телевизоров и флуоресцентных лампах; его также применяют в производстве фарфора, красителей для тканей и пигментов.

KNO_3 — сильный окислитель, в настоящее время используется в производстве пороха и в пиротехнике, а также как удобрение.

$KMnO_4$ — окислитель, обесцвечивающее, отбеливающее и очищающее средство; больше всего применяется в производстве сахарина.

KO_2 используется в дыхательных аппаратах.

$KClO_3$ используется в малых количествах в спичках и взрывчатых веществах (с. 474; т. 2, 206).

KBr широко используется в фотографии и как обычный источник брома в органическом синтезе, раньше использовался как седативное средство.

Интересно отметить влияние катиона щелочного металла на свойства различных соединений и промышленных материалов. Например, мыло представляет собой соль щелочного металла, образующуюся при нейтрализации органической кислоты с длинной цепью, например стеариновой кислоты $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, действием MOH. Калиевое мыло мягкое и легкоплавкое, поэтому его используют в жидких моющих средствах. Натриевое мыло имеет более высокую температуру плавления и является основой для знакомого домашнего твердого мыла (кусковое мыло). Литиевое мыло имеют еще более высокую температуру плавления, поэтому его используют как загуститель для высокотемпературных смазочных масел и смазок; оно должно обеспечить контакт с металлом в условиях, когда масло само по себе вытекает.

меньшие количества расходуются для получения таких соединений, как NaH, NaOR и Na_2O_2. Диспергированный натрий является также ценным катализатором при производстве искусственных каучуков и резины. Растет его применение в качестве теплообменной жидкости в ядерных реакторах на быстрых нейтронах; низкая температура плавления натрия, низкая вязкость, малое сечение поглощения нейтронов в сочетании в чрезвычайно высокими теплоемкостью и теплопроводностью делает натрий (и его сплавы с калием) незаменимым материалом [11]. Ежегодное производство металлического натрия в США постепенно уменьшилось с 170 тыс. т в 1974 г. до 86 тыс. т в 1985 г. и продолжает сокращаться. Металлический калий, производство которого намного труднее и дороже, вырабатывается в значительно меньших количествах. Одна из важнейших областей применения — получение надпероксида KO_2 прямым сжиганием металла. Это соединение используется в дыхательных масках как запасной источник O_2 в шахтах, подводных лодках и космических кораблях:

$$4KO_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2$$

$$4KO_2 + 4CO_2 + 2H_2O \longrightarrow 4KHCO_3 + 3O_2$$

4.2.4. Атомные и физические свойства

Простые вещества элементов 1-й группы — мягкие и легкоплавкие металлы, кристаллизующиеся в объемноцентрированных кубических решетках. Все они серебристо-белые, за исключением цезия, который имеет золотисто-желтый цвет [12] и является одним из трех интенсивно окрашенных металлов (два других — медь и золото, см. также с. 114; т. 2, 500, 550). Литий тверже, чем натрий, но мягче, чем свинец. Атомные свойства приведены в табл. 4.1, а основные физические свойства — в табл. 4.2. Другие физические свойства щелочных металлов, а также их химические свойства и промышленное применение расплавленных металлов описаны в монографии [11].

Литий имеет переменную атомную массу (с. 25), в то время как для натрия и цезия, имеющих по одному нуклиду, атомные массы постоянны и точно известны. Калий и рубидий имеют радиоактивные изотопы, однако их периоды полураспада настолько велики, что они не оказывают существенного влияния на атомные массы. Ранее уже отмечались большой размер и низкая энергия ионизации атомов щелочных металлов по сравнению с другими элементами (с. 31–33), что обуславливает характерные свойства элементов 1-й группы. В данной группе обычно наблюдается плавное изменение свойств. Слабая связь единственного валентного электрона приводит к низким температурам плавления и кипения, плотности и низким теплотам сублимации, испарения и диссоциации. Отметим, что элементы имеют большие атомные и ионные радиусы и очень высокие значения тепло- и электропроводности. Литий имеет самый маленький атом, самые высокие энергию ионизации, температуру плавления и теплоту атомизации; он также имеет самую низкую плотность при комнатной температуре из всех твердых веществ.

Все щелочные металлы придают пламени характерную окраску, что связано с легкостью возбуждения внешних электронов. Это наблюдение лежит в основе их аналитического определения методом пламенной фотометрии или атомно-абсорбционной спектроскопии. Цвета и длины волн (λ) основных линий испускания (или поглощения) приведены ниже, однако следует отметить, что эти линии относятся к разным переходам. Например, двойная D-линия натрия (589,0 и 589,6 нм) отвечает переходу $3s^1$–$3p^1$ в атомах натрия, которые образуются при восстановлении Na^+ в пламени, в

Таблица 4.1. Атомные свойства щелочных металлов

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Атомный номер	3	11	19	37	55	87
Число природных изотопов	2	1	2 + 1[a]	1 + 1[a]	1	1[a]
Атомная масса	6,941(2)	22,989768(6)	39,0983(1)	85,4678(3)	132,90543(5)	(223)
Электронная конфигурация	$[He]2s^1$	$[Ne]3s^1$	$[Ar]4s^1$	$[Kr]5s^1$	$[Xe]6s^1$	$[Rn]7s^1$
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7	~375
Сродство к электрону, кДж · моль$^{-1}$	59,8	52,9	46,36	46,88	45,5	(44,0)
$\Delta H_{дисс}$, кДж · моль$^{-1}$	106,5	73,6	57,3	45,6	44,77	—
Металлический радиус, нм	0,152	0,186	0,227	0,248	0,265	—
Ионный радиус (КЧ 6), нм	0,076	0,102	0,138	0,152	0,167	(0,180)
$E°$ для $M^+(р) + e^- \rightarrow M(тв)$, В	−3,045	−2,714	−2,925	−2,925	−2,923	—

[a] Радиоактивные изотопы: ^{40}K, $t_{1/2} = 1,277 \cdot 10^9$ лет; ^{87}Rb, $t_{1/2} = 4,75 \cdot 10^{10}$ лет; ^{223}Fr, $t_{1/2} = 21,8$ мин.

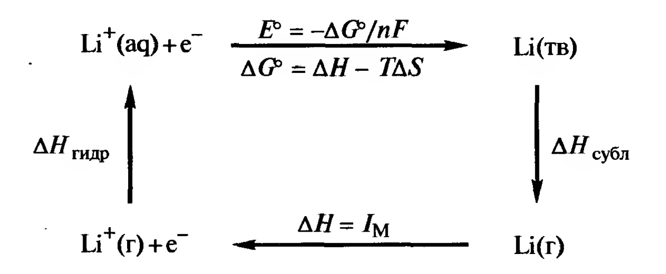
Таблица 4.2. Физические свойства щелочных металлов

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Т. пл., °С	180,6	97,8	63,7	39,5	28,4
Т. кип., °С	1342	883	759	688	671
Плотность (20 °С), г · см$^{-3}$	0,534	0,968	0,856	1,532	1,90
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	2,93	2,64	2,39	2,20	2,09
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	148	99	79	76	67
$\Delta H_{обр}$ (одноатомный газ), кДж · моль$^{-1}$	162	108	89,6	82.0	78,2
Удельное электрическое сопротивление (25 °С), мкОм · см	9,47	4,89	7,39	13,1	20,8

то время как красная линия лития связана с образованием короткоживущих частиц LiOH.

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
Цвет	Малиновый	Желтый	Фиолетовый	Красно-фиолетовый	Голубой
λ, нм	670,8	589,2	766,5	780,0	455,5

Потенциал восстановления для лития на первый взгляд кажется аномальным. Это одно из свойств, которое не изменяется плавно с ростом атомного номера. Причина — маленькие размеры и очень высокая энергия гидратации свободного иона лития в газовой фазе. Стандартный потенциал восстановления E° относится к реакции $Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(тв)$ и соответствует изменению свободной энергии $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$. Энергия ионизации I_M, равная энтальпии газофазной реакции $Li(г) \longrightarrow Li^+(г) + e^-$, является лишь его частью, что видно из следующего цикла:



Оценка теплоты гидратации иона $Li^+(г)$ дает величину около 520 кДж · моль$^{-1}$, в то время как для $Na^+(г)$ она равна 405 кДж · моль$^{-1}$, а для $Cs^+(г)$ — лишь 265 кДж · моль$^{-1}$. Этот фактор, хотя против него действует значительно большее изменение энтропии в электродной реакции в случае лития (благодаря более сильному разрушению структуры воды ионом лития), является существенным и делает литий наиболее электроположительным из всех щелочных металлов (в соответствии с величиной электродного потенциала), несмотря на то, что он труднее всех из группы ионизируется в газовой фазе.

4.2.5. Химические свойства

Легкость, с которой внешний ns^1-электрон вовлекается в образование химической связи, в сочетании с очень высокой второй энергией ионизации щелочных металлов, хорошо объясняют как высокую химическую активность этих элементов, так и тот факт, что их степень окисления в соединениях никогда не превышает +1. Металлы имеют яркий блеск на свежем срезе, однако быстро тускнеют на воздухе из-за взаимодействия с кислородом и влагой. Реакции с галогенами протекают бурно, в некоторых случаях даже со взрывом. Все щелочные металлы реагируют с водородом (с. 69) и донорами протонов, такими как спирты, газообразный аммиак и даже алкины. Они также действуют как мощные восстановители по отношению ко многим оксидам и галогенидам и могут быть использованы для получения многих металлов или их сплавов.

Маленькие размеры атома лития часто приводят к появлению особых свойств у его соединений, по этой причине элемент часто называют аномальным. Например, он смешивается с натрием только выше 380 °С и не смешивается с расплавленными калием, рубидием и цезием, в то время как другие щелочные металлы смешиваются друг с другом в любых соотношениях. (Тройной сплав, содержащий 12% натрия, 47% калия и 41% цезия, имеет самую низкую температуру плавления для металлических систем, равную –78 °С.) Литий во многом похож на магний. Это так называемое диагональное сходство является следствием близости ионных радиусов данных элементов: $r(Li^+)$ 0,076 нм, $r(Mg^{2+})$ 0,072 нм (для сравнения $r(Na^+)$ 0,102 нм). Открывший литий шведский химик Арфведсон первым отметил, что LiOH и Li_2CO_3 значительно менее растворимы, чем соответствующие соединения натрия и калия, и что карбонат лития (подобно $MgCO_3$) легче разлагается при нагревании. Аналогично LiF (как и MgF_2) гораздо менее растворим в воде, чем фториды других щелочных металлов из-за высокой энергии решетки, обусловленной малыми размерами как катиона, так и аниона. Напротив, соли лития с большими неполяризуемыми анионами, такими как ClO_4^-, значительно более растворимы, чем подобные соли других щелочных металлов, вероятно, из-за высокой энергии сольватации иона Li^+. По тем же причинам многие простые соли лития обычно гидратированы (с. 92), а безводные соли очень гигроскопичны: на большом сродстве к воде основано широкое применение рассолов LiCl и LiBr в осушителях и воздушных кондиционерах. Сходство лития и магния проявляется также в близком структурном родстве между содержащими водородные связи структурами $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ и $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, в которых сочлененные гранями

октаэдрические группы $[Li(H_2O)_6]^+$ поочередно заменяются меньшим числом дискретных групп $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ [13]. Сульфат лития в отличие от сульфатов других щелочных металлов не образует квасцов $[M(H_2O)_6]^+[Al(H_2O)_6]^{3+}[SO_4]_2^{2-}$, так как гидратированный катион лития слишком мал, чтобы занять соответствующие позиции в структуре квасцов.

Необычность лития проявляется в прямой реакции с молекулярным азотом с образованием нитрида Li_3N; ни один другой щелочной металл не обладает этим свойством, сближающим литий с магнием (последний легко образует Mg_3N_2). Учитывая размеры, можно ожидать, что литий тетраэдрически координирован азотом, однако, как отмечает А. Уэллс [13], для этого необходимо, чтобы 12 тетраэдров соединились в одной точке, что геометрически невозможно (теоретически такое возможно не более чем для 8 тетраэдров), поэтому Li_3N имеет уникальную структуру (см. с. 95), в которой у одной трети атомов лития по два ближайших атома азота (на расстоянии 0,194 нм), а у остальных — по три атома азота (на расстоянии 0,213 нм). Каждый атом азота окружен двумя атомами лития на расстоянии 0,194 нм и еще шестью на расстоянии 0,213 нм.

4.2.6. Растворы в жидком аммиаке и других растворителях [13]

Одна из наиболее интересных особенностей щелочных металлов — их легкая растворимость в жидком аммиаке с образованием ярко-синих метастабильных растворов с необычными свойствами. Они широко изучались, с тех пор как были впервые получены в 1863 г. Т. Вейлем[2)]. Теперь известно, что подобные растворы в жидком аммиаке образуют также тяжелые щелочноземельные металлы (кальций, стронций и барий) и двухвалентные лантаниды европий и иттербий. Многие амины также проявляют эту способность, однако в меньшей степени, чем аммиак. Ясно, что растворимости способствует низкая энергия металлической решетки, низкие энергии ионизации и высокая энергия сольватации катионов. К наиболее удивительным свойствам таких растворов относятся их цвет, электропроводность и магнитная восприимчивость. Разбавленные растворы имеют одинаковую синюю окраску, что говорит о присутствии одинаковых окрашивающих частиц. При более высоких концентрациях растворы приобретают бронзовый цвет. Электропроводность разбавленных растворов примерно на порядок выше, чем соответствующая величина для полностью ионизированных в воде солей; по мере роста концентрации электропроводность сначала уменьшается до минимальной при концентрации ~0,04 моль·л$^{-1}$, а затем быстро растет до значений, характерных для жидких металлов. Разбавленные растворы парамагнитны, причем магнитная восприимчивость соответствует наличию одного свободного электрона на каждый атом металла; восприимчивость уменьшается с ростом концентрации, в области минимума электропроводности растворы становятся диамагнитными, а затем, при еще более высоких концентрациях — слабо парамагнитными.

Интерпретация этих необычных свойств всегда вызывала интерес. Хотя до сих пор остаются неясности в деталях, принято считать, что в разбавленных растворах щелочные металлы ионизованы с образованием катионов M^+ и квазисвободных электронов, которые распределены в пустотах растворителя (радиусом 0,300–0,340 нм), возникающих при замещении 2–3 молекул NH_3. Эти частицы имеют широкую полосу поглощения в ИК области с максимумом около 1500 нм, а коротковолновый «хвост» этой полосы придает растворам глубокую синюю окраску. «Пустотная» модель также объясняет тот факт, что растворение сопровождается значительным увеличением объема, так что плотности растворов существенно ниже, чем плотность самого жидкого аммиака. Изменение свойств с концентрацией лучше всего объясняется тремя равновесиями между пятью сольватированными частицами M, M_2, M^+, M^- и e^-:

$$M_{am} \rightleftharpoons M^+_{am};\ K \approx 10^{-2}$$

$$M^-_{am} \rightleftharpoons M_{am} + e^-_{am};\ K \approx 10^{-3}$$

$$(M_2)_{am} \rightleftharpoons 2M_{am};\ K \approx 2\cdot10^{-4}$$

Индекс «am» означает, что частицы растворены в жидком аммиаке и могут быть сольватированы. При очень низких концентрациях преобладает первое равновесие, а высокая ионная электропроводность обусловлена высокой подвижностью элект-

[2)] На самом деле впервые это явление наблюдал, по-видимому, сэр Гемфри Дэви на 55 лет раньше; неопубликованная запись в его лабораторном журнале за ноябрь 1807 г. гласит: «Если 8 гранов (около 5 г) калия нагреть в газообразном аммиаке, он приобретает красивый металлический вид и постепенно становится чисто синего цвета».

ронов, которая примерно в 280 раз выше, чем подвижность катионов. Частицы M_{am} можно рассматривать как ионные пары, в которых M^+_{am} и e^-_{am} удерживаются вместе за счет кулоновских сил. По мере роста концентрации возрастает роль второго равновесия, благодаря которому подвижные электроны e^-_{am} связываются в комплексы M^-_{am}, и электропроводность падает. Одновременно частицы M_{am} начинают образовывать димеры $(M_2)_{am}$, в которых взаимодействие между двумя электронами достаточно сильное, чтобы привести к спариванию спинов и диамагнетизму. При еще более высоких концентрациях система ведет себя как расплавленный металл, в котором катионы металла сольватированы аммиаком. Насыщенные растворы имеют очень высокую концентрацию, что видно из следующей таблицы:

Растворенное вещество	Li	Na	K	Rb	Cs
T, °C	−33,2	−33,5	−33,2	—	−50
г(M)/кг(NH_3)	108,7	251,4	463,7	—	3335
моль(NH_3)/моль(M)	3,75	5,37	4,95	—	2,34

Более низкая растворимость лития по массе отражает его меньшую атомную массу. Если сравнить молярные отношения, то он почти на 50% более растворим, чем натрий (15,66 и 10,93 моль на килограмм NH_3 соответственно). Отметим, что для растворения 1 моль (132,9 г) цезия требуется всего 2,34 моль (39,8 г) NH_3.

Растворы щелочных металлов в аммиаке находят применение как мощные и селективные восстановители. Сами растворы неустойчивы из-за образования амидов:

$$M + NH_3 \longrightarrow MNH_2 + {}^1/_2H_2$$

Однако в отсутствие воды и примесей катализаторов, таких как ионы переходных металлов, растворы могут храниться несколько дней, разлагаясь лишь на несколько процентов. Некоторые процессы восстановления протекают без разрыва связей, как в случае образования надпероксидов и пероксидов щелочных металлов (с. 88):

$$O_2 \xrightarrow{e^-_{am}} O_2^- \xrightarrow{e^-_{am}} O_2^{2-}$$

Комплексы переходных металлов могут быть восстановлены до необычно низких степеней окисления как с разрывом, так и без разрыва химических связей, например:

$$K_2[Ni(CN)_4] + 2K \xrightarrow{NH_3,\,-33\,°C} K_4[Ni(CN)_4];$$
т.е. Ni(0)

$$[Pt(NH_3)_4]Br_2 + 2K \xrightarrow{NH_3,\,-33\,°C} [Pt(NH_3)_4] + 2KBr;$$
т.е. Pt(0)

$$Mn_2(CO)_{10} + 2K \xrightarrow{NH_3,\,-33\,°C} 2K[Mn(CO)_5];$$
т.е. Mn(−1)

$$Fe(CO)_5 + 2Na \xrightarrow{NH_3,\,-33\,°C} Na_2[Fe(CO)_4] + CO;$$
т.е. Fe(−2)

При восстановлении солей некоторых тяжелых элементов главных групп получаются полианионы, такие как $Na_4[Sn_9]$, $Na_3[Sb_3]$ и $Na_3[Sb_7]$ (с. 547).

Многие протонные частицы реагируют с выделением водорода:

$$RC{\equiv}CH + e^-_{am} \longrightarrow RC{\equiv}C^- + {}^1/_2H_2$$

$$GeH_4 + e^-_{am} \longrightarrow GeH_3^- + {}^1/_2H_2$$

$$NH_4^+ + e^-_{am} \longrightarrow NH_3 + {}^1/_2H_2$$

$$AsH_3 + e^-_{am} \longrightarrow AsH_2^- + {}^1/_2H_2$$

$$EtOH + e^-_{am} \longrightarrow EtO^- + {}^1/_2H_2$$

Подобные реакции играют важную роль в синтезе. Другие реакции протекают с разрывом связей в результате присоединения одного электрона:

$$R_2S + e^-_{am} \longrightarrow RS^- + {}^1/_2R_2$$

$$Et_3SnBr + e^-_{am} \longrightarrow Et_3Sn^{\bullet} + Br^-$$

Если связь разрывается за счет присоединения двух электронов, образуются или два аниона, или один двухзарядный анион:

$$Ge_2H_6 + 2e^-_{am} \longrightarrow 2GeH_3^-$$

$$PhNHNH_2 + 2e^-_{am} \longrightarrow PhNH^- + NH_2^-$$

$$PhN{=}O + 2e^-_{am} \longrightarrow PhN^-{-}O^-$$

$$S_8 + 2e^-_{am} \longrightarrow S_8^{2-}$$

Одновременно может протекать аммонолиз:

$$RCH{=}CH_2 + 2e^-_{am} \longrightarrow \{RCH{-}CH_2^{2-}\} \xrightarrow{2NH_3} RCH_2CH_3 + 2NH_2^-$$

$$N_2O + 2e^-_{am} \longrightarrow \{N_2 + O^{2-}\} \xrightarrow{NH_3} N_2 + OH^- + NH_2^-$$

$$NCO^- + 2e^-_{am} \longrightarrow \{CN^- + O^{2-}\} \xrightarrow{NH_3} CN^- + OH^- + NH_2^-$$

$$EtBr + 2e^-_{am} \longrightarrow \{Br^- + Et^-\} \xrightarrow{NH_3} Br^- + C_2H_6 + NH_2^-$$

Растворы щелочных металлов в жидком аммиаке все шире используются как разносторонние восстановители в реакциях с органическими веществами, которые в других условиях протекают с трудом или вообще невозможны [15]. Ароматические системы мягко восстанавливаются до циклических моно- или диолефинов, а в случае алкинов происходит стереоспецифичное восстановление до *транс*-алкенов (в отличие от восстановления с помощью Pd/H_2, когда образуются *цис*-алкены).

Щелочные металлы также растворяются в алифатических аминах и гексаметилфосфорамиде $P(NMe_2)_3$ с образованием окрашенных растворов, которые являются сильными восстановителями. Эти растворы во многих отношениях похожи на разбавленные растворы в жидком аммиаке, но они менее устойчивы и легче разлагаются на амиды и водород. Подобные необычайно устойчивые растворы тяжелых щелочных металлов (калия, рубидия и цезия) получены в тетрагидрофуране, диметиловом эфире этиленгликоля и других полиэфирах. Эти и подобные им растворы успешно применяются как сильные восстановители в ситуациях, когда протонные растворители могут вызвать сольволиз. Например, нафталин реагирует с натрием в тетрагидрофуране с образованием темно-зеленых растворов парамагнитного нафталида натрия $NaC_{10}H_8$, который может быть использован в присутствии четвертичных дифосфинов в качестве лигандов для прямого восстановления безводных хлоридов VCl_3, $CrCl_3$, $MoCl_5$ и WCl_6 до металла(0) в составе октаэдрических комплексов $[M(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_3]$, где M = V, Cr, Mo, W. Подобным образом из *транс*-$[Fe(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2Cl_2]$ был получен плоский комплекс $[Fe(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2]$, а из $CoCl_2$ — соответствующее тетраэдрическое соединение Co(0) [16].

4.3. Соединения [17]

4.3.1. Модель ионной связи [18]

Щелочные металлы образуют полный набор соединений со всеми обычными анионами и давно используются для иллюстрации сходства и закономерных изменений в пределах одной группы. Традиционно простые бинарные соединения обсуждают в рамках модели ионной связи, при этом принимается, что происходит практически полное разделение заряда между катионной и анионной частями кристаллической решетки. В этой модели ионы считают твердыми недеформируемыми сферами, несущими заряд, кратный заряду электрона *ze*. Можно ввести поправки на нулевую энергию, дисперсионную энергию Лондона, энергию стабилизации полем лигандов и несферичность ионов (таких как NO_3^-). Привлекательная простота этой модели и ее значительные успехи на протяжении последних 70 лет в объяснении многих свойств простых солей не должны, однако, заслонять все чаще наблюдаемую неадекватность описания [18, 19]. В частности, как уже отмечалось, успешный расчет энергии решетки и энтальпии образования с использованием цикла Борна–Габера не подтверждает правильность модели, а просто показывает, что она соответствует этим конкретным наблюдениям. Например, ионная модель вполне успешно воспроизводит энтальпию образования BF_3, SiF_4, PF_5 и даже SF_6 в приближении, что они состоят из точечных зарядов, расположенных на известных межатомных расстояниях, т.е. имеют строение $B^{3+}(F^-)_3$ и т.д. [20], но на этом основании нельзя считать данные молекулярные соединения ионными. Подобным образом известная энергия кристаллической решетки лития может быть довольно точно рассчитана в приближении, что наблюдаемое расположение атомов в объемно-центрированной кубической решетке обусловлено чередованием ионов Li^+Li^- в структуре CsCl [21]; при этом отклонение не больше, чем при использовании той же модели для AgCl (со структурой NaCl). Таким образом, в модели ионной связи происходит компенсация ошибок: уменьшение гипотетической энергии связывания вследствие снижения формальных зарядов на атомах сопровождается соответствующим увеличением энергии связывания, которое можно описать как ковалентное (BF_3) или металлическое (литий).

На самом деле неправдоподобность модели ионной связи можно оценить, если учесть, что все простые катионы имеют положительный заряд и несколько свободных орбиталей (поэтому они являются потенциальными акцепторами электронной пары), а все простые анионы имеют отрицательный заряд и несколько неподеленных пар электронов (поэтому они являются потенциальными донорами электронной пары). Близкое расположение этих доноров и акцепторов электронных пар может привести по крайней мере к частичному переносу электронной плотности за счет

координации, что вносит заметную долю ковалентности в связи между частицами в галогенидах щелочных металлов и подобных соединениях. Более удовлетворительным, во всяком случае концептуально, является описание кристаллических солей и других твердых соединений с помощью метода молекулярных орбиталей (МО). Количественные расчеты достаточно сложны, но модель МО дает определенную гибкость в размещении «частичных ионных зарядов» на атомах путем изменения орбитальных коэффициентов и заселенностей. Модель МО можно распространить и на металлические вещества; при этом частично заселенные отдельные молекулярные орбитали перекрываются, образуя зону.

Классической концепции ионного связывания наиболее точно соответствуют галогениды щелочных металлов. Однако даже здесь возникает вопрос, до какой степени правомерно считать, что положительно заряженные катионы M^+ с благоприятно направленными свободными *p*-орбиталями не координируются расположенными вокруг анионными лигандами X^- с образованием протяженных (мостиковых) комплексов. Можно ожидать, что такое взаимодействие усиливается от Cs^+ к Li^+ и от F^- к I^- (почему?) и приводит к появлению некоторой электронной плотности между катионом и анионом. Определенные доказательства дают очень точные карты распределения электронной плотности, полученные в ходе рентгеноструктурного анализа LiF, NaCl, KCl, MgO и CaF_2 [22]. Карта электронной плотности для LiF приведена на рис. 4.2,*а*. Видно, что ион Li^+ не сферический и что электронная плотность между ионами хотя и мала, но не становится нулевой. Еще важнее (см. рис. 4.2,*б*), что минимум электронной плотности находится не в том месте, которое можно ожидать, исходя из принятых ионных радиусов. Какие бы системы справочных данных не использовать, радиус катиона всегда оказывается больше, а аниона меньше, чем предполагалось. Такую закономерность в соотношениях размеров частиц можно объяснить только частичным переносом электронной плотности с аниона на катион. Уменьшение положительного заряда на катионе приводит к меньшему кулоновскому притяжению электронов и увеличению размеров иона. Противоположная картина наблюдается для аниона. Полученные результаты также ставят вопрос о правомерности использования правила отношения радиусов для расчета координационных чисел катионов и оставляют открытым вопрос о

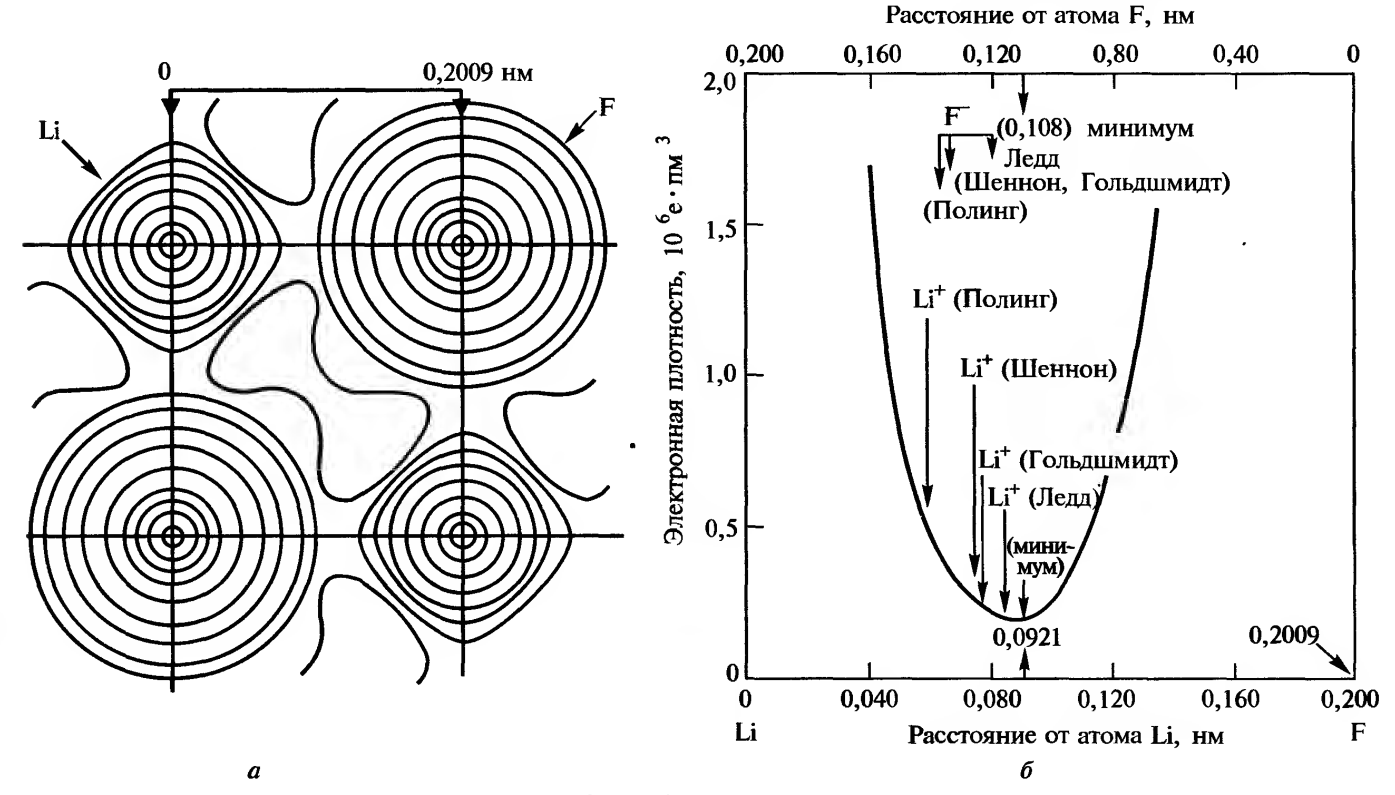


Рис. 4.2. Распределение электронной плотности (10^{-6} e · пм$^{-3}$) для LiF, проекция на плоскость *xy* (*а*); изменение электронной плотности вдоль направления Li–F вблизи минимума (*б*). Электронная плотность возрастает до 17,99 · 10^{-6} e · пм$^{-3}$ на атоме Li и до 115,63 · 10^{-6} e · пм$^{-3}$ на атоме F. (Единица 10^{-6} e · пм$^{-3}$ численно равна e · Å^{-3}.)

численных значениях ионных радиусов (см. также о гидридах на с. 70). На самом деле правило отношения радиусов практически бесполезно для галогенидов щелочных элементов, так как оно предсказывает (неправильно), что LiCl, LiBr и LiI должны иметь тетраэдрическую координацию, а NaF, KF, KCl, RbF, RbCl, RbBr и CsF должны иметь структуру CsCl. На самом деле все они кристаллизуются в структуре NaCl, при этом достигается максимальное перекрывание *p*-орбиталей вдоль ортогональных осей *x*, *y* и *z*, что способствует образованию молекулярных орбиталей в этих направлениях. Дополнительную информацию об изменении кажущихся радиусов гидридных, галогенидных и других анионов в соединениях со щелочными металлами и другими катионами можно найти в работе [23].

Отклонения от простой ионной модели должны становиться более существенными с ростом формального заряда на катионе или анионе и с увеличением размера и легкости искажения аниона. В то же время эти искажения должны быть заметнее для меньших катионов и для таких (например, Cu^+, Ag^+ и т.д.), которые не имеют электронной конфигурации благородного газа [18]. Постепенный переход от преимущественно ионной к ковалентной связи можно проиллюстрировать с помощью ряда «изоэлектронных соединений»:

NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4, PF_5, SF_6, IF_7, F_2

Аналогичный переход от ионной к металлической связи происходит в ряду соединений натрия:

$NaCl$, Na_2O, Na_2S, Na_3P, Na_3As, Na_3Sb, Na_3Bi, Na

В сплавах щелочных металлов с золотом реализуется структура CsCl, при этом NaAu и KAu относятся к металлам, а RbAu и CsAu, связи в которых обладают частично ионным характером, — к полупроводникам n-типа. Эти обстоятельства следует помнить при обсуждении соединений в последующих главах.

Степень обратного переноса заряда от аниона к катиону в галогенидах щелочных элементов трудно определить точно. Расчеты показывают, что она составляет лишь несколько процентов для таких солей, как NaCl, в то время как для других (например, LiI) — более чем 0,33 e^- на атом. Прямые экспериментальные доказательства можно получить для некоторых других элементов с помощью таких методов, как мёссбауэровская спектроскопия [24], спектроскопия электронного парамагнитного резонанса [25] и нейтронография [26].

4.3.2. Галогениды и гидриды

Все галогениды щелочных металлов — тугоплавкие бесцветные кристаллические вещества. Их удобно получать взаимодействием соответствующего гидроксида (MOH) или карбоната (M_2CO_3) с водными растворами галогеноводородных кислот (HX) с последующей перекристаллизацией. Огромные количества NaCl и KCl имеются в природе, их можно очищать, если это необходимо, простой кристаллизацией. Гидриды элементов 1-й группы уже обсуждались (с. 68).

Закономерности в изменении свойств соединений MX подробно изучены; типичные примеры приведены на рис. 4.3. и 4.4. Температуры плавления и кипения всегда уменьшаются в ряду F > Cl > Br > I, за исключением некоторых сомнительных данных для солей цезия. Из рис. 4.3. также видно, что температуры плавления и кипения для LiX всегда ниже, чем для NaX, и что (за исключением температуры плавления KI) значения для NaX в каждом ряду максимальны. Изменения энтальпии образования $\Delta H^\circ_{обр}$ и энергии решетки $U_{реш}$ более монотонны (рис. 4.4); их можно легко объяснить с помощью цикла Борна–Габера, считая, что заряд, отвечающий потере или приобретению одного целого электрона на ион (M^+X^-), постоянен и равен единице. Цикл Борна–Габера предполагает два возможных пути образования MX и дает возможность вычислить соответствующее изменение энтальпии в соответствии с законом Гесса [18]:

$$\begin{array}{ccc} M(кр) + 1/2X_2(г) & \xrightarrow{S_M + 1/2D_{X_2}} & M(г) + X(г) \\ \downarrow \Delta H^\circ_{обр} & & \downarrow +I_M \quad \downarrow -E_X \\ MX(кр) & \xleftarrow{-U_{реш}} & M^+(г) + X^-(г) \end{array}$$

Следовательно,

$$\Delta H^\circ_{обр}(MX) = S_M + {}^1/_2 D_{X2} + I_M - E_X - U_{реш}$$

где S_M — теплота сублимации M(кр) до одноатомного газа (табл. 4.2), D_{X_2} — энергия диссоциации X_2(г), I_M — энергия ионизации M(г) (табл. 4.2), E_X — сродство к электрону для X(г) (табл. 17.3, т. 2, с. 150). Энергия решетки $U_{реш}$ приблизительно рассчитывается по уравнению

$$U_{реш} = \frac{N_0 A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

где N_0 — постоянная Авогадро, A — геометрический коэффициент или постоянная Маделунга (равна 1,7627 для структуры CsCl и 1,7476 для структуры NaCl), r_0 — кратчайшее межъядерное расстояние между M^+ и X^- в кристалле, а ρ — параметр, характеризующий силы отталкивания на близких

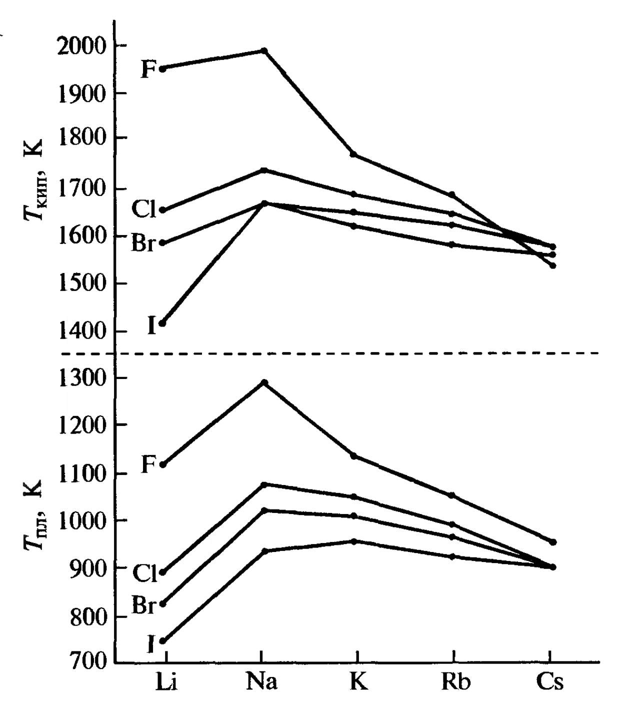


Рис. 4.3. Температуры плавления и кипения галогенидов щелочных металлов

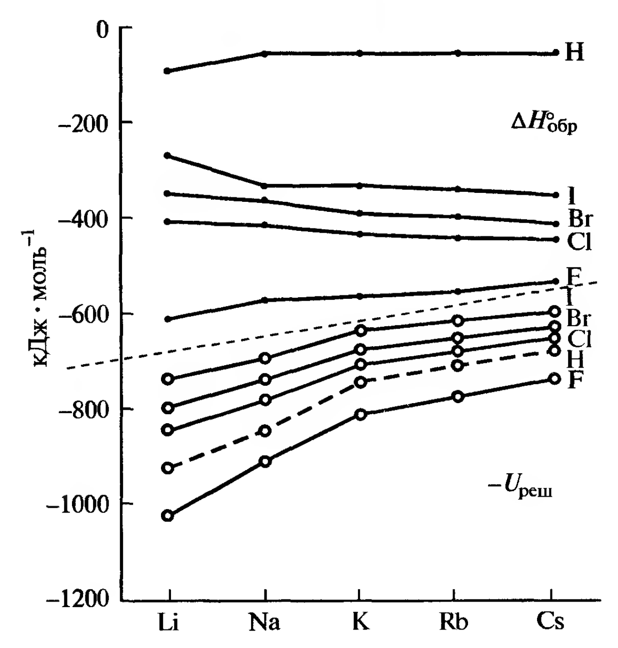


Рис. 4.4. Стандартные энтальпии образования ($\Delta H^\circ_{обр}$) и энергии решетки ($-U_{реш}$) для галогенидов и гидридов щелочных металлов

расстояниях, которые препятствуют взаимному проникновению ионов. Ясно, что соотношение энергий решетки разных галогенидов в первую очередь зависит от r_0, поэтому наибольшую энергию решетки имеет LiF, а наименьшую — CsI (см. рис. 4.4). В выражении Борна–Габера для $\Delta H^\circ_{обр}$ этот вклад преобладает в случае фторидов, и наблюдается уменьшение энтальпии образования при переходе от LiF к CsF (рис. 4.4). Та же закономерность характерна и для гидридов MH, хотя численные значения $\Delta H^\circ_{обр}$ для них существенно ниже, чем для MX из-за намного более высокой теплоты диссоциации молекулы H_2 по сравнению с X_2. В отличие от $U_{реш}$ для фторидов энергии решетки более тяжелых галогенидов ниже и их влияние меньше, поэтому $\Delta H^\circ_{обр}$ увеличиваются от LiX к CsX, что отражает большую легкость сублимации и ионизации более тяжелых щелочных металлов.

Цикл Борна–Габера также удобен при решении вопроса о возможности образования галогенидов щелочных металлов состава MX_2. Главным вкладом, очевидно, будет очень высокая вторая энергия ионизации процесса $M^+(г) \longrightarrow M^{2+}(г) + e^-$. Она равна 7297 кДж · моль$^{-1}$ для лития, однако снижается до 2255 кДж · моль$^{-1}$ для цезия. Максимально возможная энергия решетки для ее компенсации соответствует самому маленькому атому фтора. Расчеты на основе разумных допущений о структуре и ионных радиусах показывают, что CsF_2 может образоваться из простых веществ с выделением теплоты:

$$Cs(тв) + F_2(г) = CsF_2(тв);$$

$$\Delta H^\circ_{обр} \approx -125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Однако это соединение нельзя получить, так как значительно большая энтальпия образования CsF делает CsF_2 неустойчивым к разложению:

$$Cs(тв) + {}^1/_2\, F_2(г) = CsF(тв);$$

$$\Delta H^\circ_{обр} = -530 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

откуда

$$CsF_2(тв) = CsF(тв) + {}^1/_2 F_2(г);$$

$$\Delta H^\circ_{диспр} \approx -405 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Имеются определенные доказательства, что Cs^{3+} может образоваться в ходе циклической вольтамперометрии $Cs^+[OTeF_5]^-$ в чистом MeCN при очень высоком окислительном потенциале 3 В и что Cs^{3+} можно стабилизировать, используя 18-краун-6 и криптанд (см. с. 100–101) [27]. Однако

о выделении чистого соединения, содержащего Cs^{3+}, пока не сообщалось.

Известны тройные галогениды-оксиды щелочных металлов, которые имеют предсказуемые структуры. Так, Na_3ClO и желтый K_3BrO кристаллизуются в структуре антиперовскита (т. 2, с. 301), а Na_4Br_2O, Na_4I_2O и K_4Br_2O — в тетрагональной структуре анти-K_2NiF_4 [28].

Галогениды щелочных элементов, особенно NaCl и KCl, широко используются в промышленности (см. дополнения 4.2 и 4.3). Гидриды часто используют как восстановители. В зависимости от условий получают гидрид металла, комплексный гидрид или свободный элемент, если гидрид неустойчив. Можно привести следующие примеры использования NaH:

$$2BF_3 + 6NaH \xrightarrow{200\,°C} B_2H_6 + 6NaF$$

$$BF_3 + 4NaH \xrightarrow{Et_2O,\ 125\,°C} NaBH_4 + 3NaF$$

$$B(OMe)_3 + NaH \xrightarrow[\text{холодильником}]{\text{кипячение с обр.}} Na[BH(OMe)_3]$$

$$B(OMe)_3 + 4NaH \xrightarrow{225-275\,°C} NaBH_4 + 3NaOMe$$

$$AlBr_3 + 4NaH \xrightarrow{Me_2O} NaAlH_4 + 3NaBr$$

$$TiCl_4 + 4NaH \xrightarrow{400\,°C} Ti + 4NaCl + 2H_2$$

Уникально восстановление диоксида серы до дитионита (процесс используется для отбеливания бумажной пульпы, т. 2, с. 71). Диоксид углерода CO_2 образует формиат:

$$2SO_2(ж) + 2NaH \longrightarrow Na_2S_2O_4 + H_2$$

$$CO_2(г) + NaH \longrightarrow HCO_2Na$$

Особенно активные (пирофорные) формы LiH, NaH и KH получают с большими выходами прямым гидрированием растворов MBu^n в гексане в присутствии тетраметилэтилендиамина. Они являются чрезвычайно удобными реагентами для металлирования органических соединений, которые содержат активный атом водорода [29].

4.3.3. Оксиды, пероксиды, надпероксиды и субоксиды

Щелочные металлы отличаются поразительным разнообразием соединений с кислородом. Особенно примечателен в этом отношении цезий, который образует девять соединений с кислородом со стехиометрией от Cs_7O до CsO_3. При сжигании щелочных металлов на воздухе состав продуктов зависит от природы металла: литий образует оксид Li_2O (с примесью Li_2O_2), натрий — пероксид Na_2O_2 (с примесью Na_2O), а калий, рубидий и цезий — надпероксиды MO_2. В соответствующих условиях для всех пяти металлов можно получить индивидуальные соединения состава M_2O, M_2O_2 и MO_2.

Оксиды лития, натрия, калия и рубидия M_2O имеют структуру антифлюорита (как и многие сульфиды, селениды и теллуриды щелочных металлов). Эта структура родственна структуре CaF_2 (с. 120), однако катионы и анионы в ней меняются местами, так что M занимает место F, а O — место Ca. Оксид цезия Cs_2O имеет слоистую структуру анти-$CdCl_2$ (т. 2, с. 532). С ростом порядкового номера усиливается окраска оксидов: Li_2O и Na_2O чисто белые, K_2O — желтоватый, Rb_2O — ярко-желтый, Cs_2O — оранжевый. Оксиды M_2O довольно устойчивы к нагреванию, вплоть до 500 °C не наблюдается заметного разложения. Оксид лития Li_2O лучше всего получать термическим разложением Li_2O_2 (см. ниже) при 450 °C. Оксид натрия Na_2O синтезируют взаимодействием Na_2O_2, NaOH, а предпочтительнее всего $NaNO_2$ с металлическим натрием:

$$Na_2O_2 + 2Na \longrightarrow 2Na_2O$$

$$NaOH + Na \longrightarrow Na_2O + {}^1/_2H_2$$

$$NaNO_2 + 3Na \longrightarrow 2Na_2O + {}^1/_2N_2$$

В последней реакции натрий можно заменить азидом NaN_3, при этом образуются те же продукты. Подобным способом можно получить оксиды M_2O других щелочных металлов.

Пероксиды M_2O_2 содержат **пероксид-ион** O_2^{2-} (изоэлектронный F_2). Пероксид лития Li_2O_2 в промышленности получают реакцией $LiOH \cdot H_2O$ с пероксидом водорода с последующей дегидратацией гидропероксида осторожным нагреванием при пониженном давлении:

$$LiOH \cdot H_2O + H_2O_2 \longrightarrow LiOOH \cdot H_2O + H_2O$$

$$2LiOOH \cdot H_2O \xrightarrow{\text{нагревание}} Li_2O_2 + H_2O_2 + 2H_2O$$

Это термодинамически устойчивое белое кристаллическое вещество разлагается до Li_2O при нагревании выше 195 °C.

Пероксид натрия Na_2O_2 в виде бледно-желтого порошка образуется при окислении натрия. При ограниченной подаче сухого кислорода (воздуха) сначала образуется Na_2O, который затем превращается в Na_2O_2:

$$2Na + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} Na_2O \xrightarrow{{}^1/_2O_2} Na_2O_2$$

Получение чистых K_2O_2, Rb_2O_2 и Cs_2O_2 этим способом затруднено, так как они легко окисляются до надпероксидов MO_2. Для синтеза пероксидов используют окисление металлов с помощью NO, однако наилучшим методом их получения является количественное окисление металлов, растворенных в жидком аммиаке (с. 83). Пероксиды можно рассматривать как соли двухосновной кислоты H_2O_2. Так, при их взаимодействии с кислотами или водой количественно выделяется H_2O_2:

$$M_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow M_2SO_4 + H_2O_2$$

$$M_2O_2 + H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2O_2$$

Пероксид натрия широко используется в промышленности как отбеливатель для волокон, бумажной пульпы, шерсти и т.д. Он является сильным окислителем: взрывается в смеси с порошком алюминия или древесным углем, реагирует с серой (при этом раскаляется), воспламеняет многие органические жидкости. При взаимодействии с пероксидом натрия монооксид углерода образует карбонат, а CO_2 выделяет кислород. Эта реакция имеет важное практическое применение в дыхательных аппаратах для водолазов, моряков-подводников и пожарных; в космических аппаратах для получения кислорода используется более легкий Li_2O_2:

$$Na_2O_2 + CO \longrightarrow Na_2CO_3$$

$$Na_2O_2 + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + {}^1/_2O_2$$

В отсутствие кислорода и окисляемых материалов пероксиды щелочных металлов (кроме Li_2O_2) устойчивы до весьма высоких температур: Na_2O_2 до ~675 °С, Cs_2O_2 до ~590 °С.

Надпероксиды MO_2 содержат парамагнитный ион O_2^-, который устойчив только в присутствии таких крупных катионов, как катионы калия, рубидия, цезия (а также стронция, бария и т.д.). Надпероксид лития LiO_2 был получен только в низкотемпературной матрице при 15 К, а образование NaO_2 было впервые доказано в реакции O_2 с натрием, растворенным в жидком аммиаке. В чистом виде он может быть синтезирован взаимодействием натрия с кислородом при 450 °С и давлении 150 атм. В отличие от лития и натрия более тяжелые щелочные металлы образуют надпероксиды при обычном сжигании на воздухе: KO_2 (оранжевый, т. пл. 380 °С), RbO_2 (темно-коричневый, т. пл. 412 °С) и CsO_2 (оранжевый, т. пл. 432 °С). Надпероксид натрия NaO_2 существует в трех полиморфных модификациях: при низких температурах он имеет структуру марказита (т. 2, с. 36), при температуре от –77 °С до –50 °С — структуру пирита (т. 2, с. 36), а при более высокой температуре — структуру типа псевдо-NaCl (благодаря разупорядочению групп O_2^- в результате вращения). Надпероксиды калия и более тяжелых щелочных металлов имеют тетрагональную структуру CaC_2 (с. 281) при комнатной температуре и структуру типа псевдо-NaCl при более высоких температурах.

Сесквиоксиды (полуторные оксиды) «M_2O_3» образуются в виде темных парамагнитных порошков при осторожном термическом разложении MO_2 (M = K, Rb, Cs). Их можно также получить окислением металлов, растворенных в жидком аммиаке, или контролируемым окислением пероксидов. Предполагают, что они являются динадпероксидами-пероксидами $[(M^+)_4(O_2^{2-})(O_2^-)_2]$. Действительно, методом рентгеноструктурного анализа было показано, что чистый Rb_4O_6, полученный в твердом состоянии по реакции Rb_2O_2 с RbO_2 в соотношении 1 : 2, имеет состав $[Rb_4(O_2^{2-})(O_2^-)_2]$. При этом двухатомные анионы разных типов (пероксид и надпероксид) в кубической элементарной ячейке неразличимы даже при –60 °С. Это соединение термодинамически устойчиво и плавится при 461 °С [30].

Озониды MO_3 (M = Na, K, Rb, Cs) образуются при действии озона на безводные порошки MOH при низкой температуре с последующей экстракцией красных соединений MO_3 жидким аммиаком:

$$3MOH(кр) + 2O_3(г) \longrightarrow 2MO_3(кр) + MOH \cdot H_2O(кр) + {}^1/_2O_2(г)$$

В тех же условиях литий дает $[Li(NH_3)_4]O_3$, который разлагается при попытке удалить координированные молекулы аммиака, что вновь показывает важную роль размера катиона для стабилизации многоатомных анионов кислорода. Усовершенствованная методика, заключающаяся в действии смеси кислорода и озона на предварительно полученные пероксиды с последующей экстракцией жидким аммиаком, позволяет получать граммовые количества чистых кристаллических озонидов калия, рубидия и цезия [31] (см. также с. 98–99, 568). При стоянии озониды медленно разлагаются на кислород и надпероксиды, а при гидролизе они сразу превращаются в гидроксиды:

$$MO_3 \longrightarrow MO_2 + {}^1/_2O_2$$

$$4MO_3 + 2H_2O \longrightarrow 4MOH + 5O_2$$

Кроме перечисленных выше соединений состава M_2O, M_2O_2, M_4O_6, MO_2 и MO_3, в которых щелочной металл имеет степень окисления +1, рубидий и цезий образуют субоксиды, в которых формальная степень окисления элемента существенно ниже. Некоторые из этих интересных соединений известны с начала XX в., однако их структуры были изучены методом рентгеноструктурного анализа совсем недавно [32]. Частичное окисление рубидия при низких температурах дает Rb_6O, который разлагается выше –7,3 °C с образованием блестящих кристаллов медного цвета, имеющих состав Rb_9O_2:

$$2Rb_6O \xrightarrow{-7,3\,°C} Rb_9O_2 + 3Rb$$

Соединение Rb_9O_2 воспламеняется при действии воды; при 40,2 °C инконгруэнтно плавится с образованием Rb_2O и Rb в соотношении 2 : 5. Структура Rb_9O_2 включает два октаэдра ORb_6 с общей гранью (рис. 4.5,*а*). Таким образом, соединение имеет структуру анти-$[Tl_2Cl_9]^{3-}$. Расстояние Rb–Rb внутри этого фрагмента составляет всего 0,352 нм (в металлическом рубидии 0,485 нм), самое короткое расстояние Rb–Rb между фрагментами равно 0,511 нм. Расстояние Rb–O около 0,249 нм, что намного меньше суммы принятых ионных радиусов (0,289 нм), а металлический характер оксида связан с присутствием по меньшей мере пяти избыточных электронов по сравнению с расчетным числом. Элементарная ячейка кристаллического Rb_6O содержит 4 формульных единицы, т.е. имеет состав $Rb_{24}O_6$, а структура состоит из чередующихся слоев Rb_9O_2 и плотноупакованных атомов металла параллельно плоскости (001), что соответствует структурной формуле $[(Rb_9O_2)Rb_3]$.

Цезий образует еще большее число субоксидов [32]. Оксид состава Cs_7O имеет бронзовую окраску (т. пл. +4,3 °C); красно-фиолетовый Cs_4O разлагается выше 10,5 °C, а фиолетовые кристаллы $Cs_{11}O_3$ инконгруэнтно плавятся при 52,5 °C. Нестехиометрическая фаза $Cs_{3+x}O$ меняет состав вплоть до Cs_3O, который разлагается при 166 °C. Оксид Cs_7O бурно реагирует с O_2 и H_2O. Его элементарная ячейка имеет состав $Cs_{21}O_3$, или $[(Cs_{11}O_3)\ Cs_{10}]$. Ячейка $Cs_{11}O_3$ включает три октаэдрические группы OCs_6, объединенные двумя соседними гранями, в целом они образуют тригональную группу, показанную на рис. 4.5,*б*. Эти группы формируют цепи вдоль плоскости (001) и также окружены другими атомами цезия. Расстояние Cs–Cs внутри группы всего 0,376 нм, а между группами — 0,527 нм. Такое же значение имеет наименьшее расстояние между атомами цезия в группах и другими десятью атомами цезия; оно примерно равно межатомному расстоянию в металлическом цезии. Структуры остальных трех субоксидов более сложные. Еще раз следует отметить, что цезий образует девять кристаллических соединений с кислородом, структуры которых можно интерпретировать с точки зрения общей теории связи.

4.3.4. Гидроксиды

При выпаривании водных растворов LiOH при нормальных условиях образуется моногидрат, который легко теряет воду при нагревании в инерт-

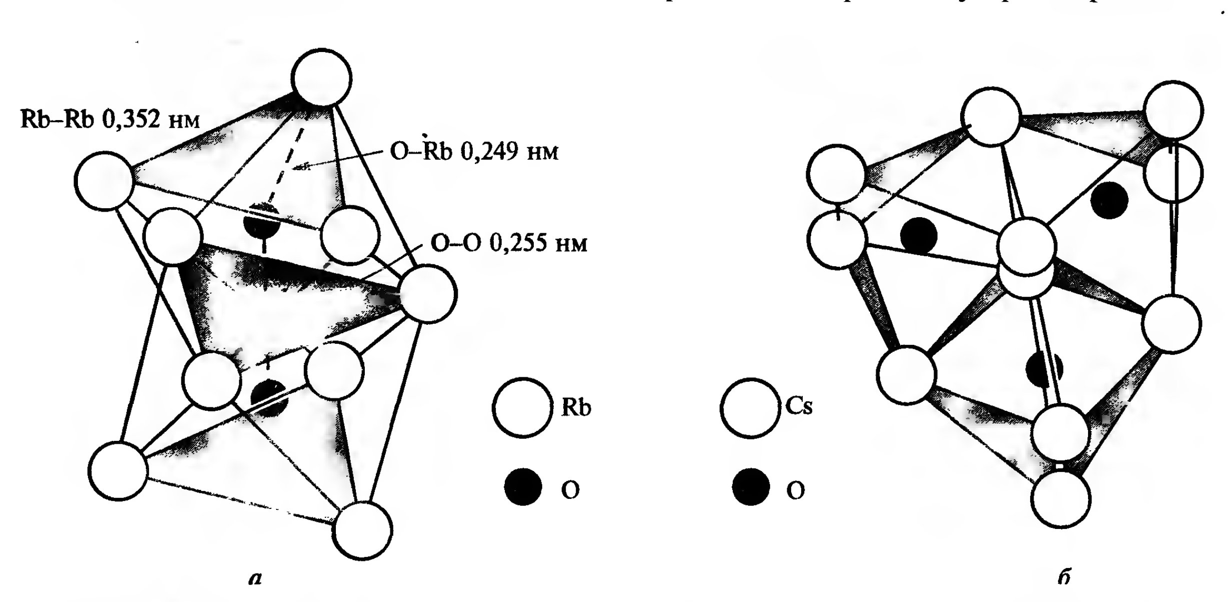


Рис. 4.5. Два октаэдра с общей гранью (группа Rb_9O_2) в Rb_9O_2 и Rb_6O (*а*) и три октаэдра, сочлененные гранями (группа $Cs_{11}O_3$) в Cs_7O (*б*)

ной атмосфере или при пониженном давлении. Кристаллическая структура $LiOH \cdot H_2O$ построена из двойных цепочек, в которых и атомы Li, и молекулы H_2O имеют в ближайшем окружении по четыре частицы (рис. 4.6,*а*): атом лития тетраэдрически координирован двумя группами OH и двумя молекулами H_2O. Тетраэдры объединены общими ребрами (2OH) и вершинами ($2H_2O$), образуя двойные цепи, которые соединены между собой водородными связями. Каждая молекула воды имеет тетраэдрическое окружение из двух атомов лития той же цепи и двух групп OH из других цепей. Безводный LiOH обладает слоистой структурой из сочлененных ребрами тетраэдров $Li(OH)_4$ (рис. 4.6,*б*), каждый атом лития в слое тетраэдрически окружен четырьмя группами OH, а каждая группа OH имеет по 4 соседних атома лития, расположенных с одной стороны. Методом нейтронографии показано, что связи OH перпендикулярны к плоскости слоя, а между слоями водородных связей нет.

Из водных растворов гидроксидов более тяжелых щелочных металлов получены многочисленные гидраты (например, $NaOH \cdot nH_2O$, где $n = 1$; 2; 2,5; 3,5; 4; 5,25 и 7), однако детальной структурной информации очень мало [33]. Для всех безводных соединений обнаружено влияние ориентации групп OH на строение [13]; для KOH и RbOH доказано существование слабых связей O–H···O. Температуры плавления гидроксидов существенно ниже, чем галогенидов; они уменьшаются от 471 °C для LiOH до 272 °C для CsOH; температуры плавления гидратов еще ниже, например 2,5 °C (инконгруэнтно) для $CsOH \cdot H_2O$ и даже –5,5 °C для тригидрата.

Гидроксиды щелочных металлов — наиболее сильные основания из всех гидроксидов. Они реагируют с кислотами с образованием солей и со

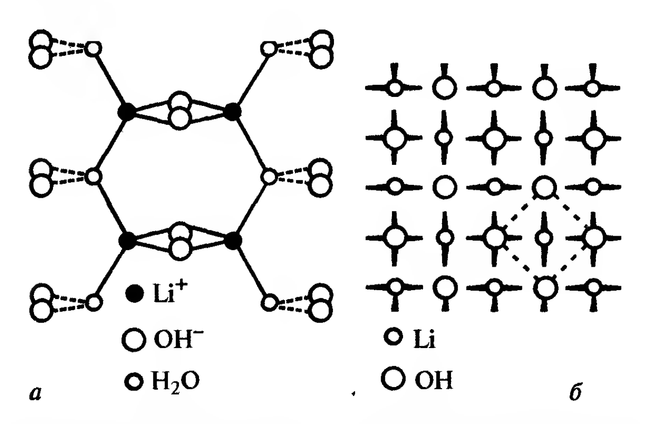


Рис. 4.6. Двойные цепочки в структуре $LiOH \cdot H_2O$ (*а*) и слоистая структура безводного LiOH (см. текст) (*б*)

спиртами с образованием алкоголятов. Алкоголяты являются олигомерами, причем степень полимеризации зависит от конкретного элемента и агрегатного состояния. В качестве примера можно рассмотреть *трет*-бутоксиды $MOBu^t$ ($Bu^t = CMe_3$). Кристаллический $(KOBu^t)_4$ имеет структуру, подобную кубану, причем тетрамер устойчив в растворе в тетрагидрофуране (ТГФ) и в газовой фазе [34, 35]. В отличие от него $(NaOBu^t)_4$ существует в виде тетрамера лишь в ТГФ. В кристаллическом состоянии он представляет собой смесь гексамеров и нонамеров, а в газовой фазе — гексамеров и гептамеров. Аналогичное соединение лития образует тетрамеры в ТГФ, а в бензоле, толуоле или циклогексане и в газовой фазе существует в виде гексамеров. Степень полимеризации зависит также от органического остатка. Рентгеноструктурный анализ показал, что 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолят лития димерен, а родственный ему фенолят $\{LiOC_6H_2(CH_2NMe_2)_2\text{-}2,6\text{-}Me\text{-}4\}_3$ является первым представителем тримерной структуры с плоским центральным гетероциклическим кольцом Li_3O_3 [36]. Тример, как и димер, отличается необычайно короткими связями Li–O и C–O (0,1865 и 0,1301 нм соответственно), что позволяет предположить квазиароматичность кольца Li_3O_3 с делокализованными π-электронами неподеленных пар атомов кислорода.

Гидроксиды щелочных элементов также легко поглощают CO_2 и H_2S с образованием карбонатов (или гидрокарбонатов) и сульфидов (или гидросульфидов) и широко используются для удаления меркаптанов из нефтепродуктов. Амфотерные оксиды алюминия, цинка, олова и свинца реагируют с MOH с образованием алюминатов, цинкатов, станнатов и плюмбатов. Щелочи действуют даже на SiO_2 и силикатное стекло.

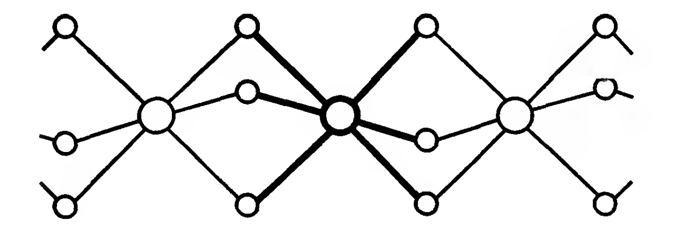
Производство и применение LiOH уже обсуждалось в дополнении 4.1. Огромное количество NaOH и KOH получают электролизом рассолов (см. дополнения 4.2 и 4.3), важная роль этих веществ в промышленности также уже упоминалась.

4.3.5. Соли оксокислот и другие соединения

Многие бинарные и псевдобинарные соединения щелочных металлов традиционно расматривают в разделах, посвященных химии второго элемента, поэтому они и в данной книге обсуждаются в последующих главах; например, бориды — на с. 145,

соединения включения с графитом — на с. 276, карбиды, цианиды, цианаты и т.п. — на с. 280 и 299, силициды — на с. 316, германиды — на с. 369, нитриды, азиды и амиды — на с. 391, фосфиды — на с. 457, арсениды — на с. 518, сульфиды — на с. 32, т. 2, селениды и теллуриды — на с. 116, т. 2, полигалогениды — на с. 182, т. 2 и т.д. Кроме того щелочные металлы образуют устойчивые соли практически со всеми оксокислотами, эти соединения также рассматриваются в последующих главах.

Соли лития проявляют большую склонность к образованию гидратов, причем наиболее обычны тригидраты, например $LiX \cdot 3H_2O$ (X = Cl, Br, I, ClO_3, ClO_4, MnO_4, NO_3, BF_4 и т.д.). В большинстве этих соединений литий координирован шестью молекулами H_2O с образованием цепочек из октаэдров с общими гранями:



Напротив, Li_2CO_3 является безводным и малорастворимым (1,28 мас.% при 25 °С, т.е. 0,17 моль · л$^{-1}$). Безводный нитрат гигроскопичен и растворим значительно лучше (45,8 мас. % при 25 °С, т.е. 6,64 моль · л$^{-1}$).

Более тяжелые щелочные металлы образуют разнообразные гидратированные карбонаты, гидрокарбонаты, смешанные и двойные карбонаты, например $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3$, $NaKCO_3 \cdot nH_2O$, $K_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ и т.д. Эти системы подробно изучены, так как они имеют большое промышленное и геохимическое значение (см. дополнение 4.4). Данные по растворимости приведены на рис. 4.7; видно, что у Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3 растворимость высокая, а у гидрокарбонатов более низкая. Разнообразие в стехиометрии отражает разные способы достижения баланса зарядов, формирования предпочтительных координационных полиэдров и образования водородных связей. Так, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ содержит два типа гексакоординированных атомов натрия: половина из них имеет окружение из одной молекулы воды и пяти атомов O из групп CO_3, а другая половина — из двух молекул воды и четырех атомов O из групп CO_3. Декагидрат содержит октаэдрические группы $Na(H_2O)_6$, объединенные попарно ребрами с

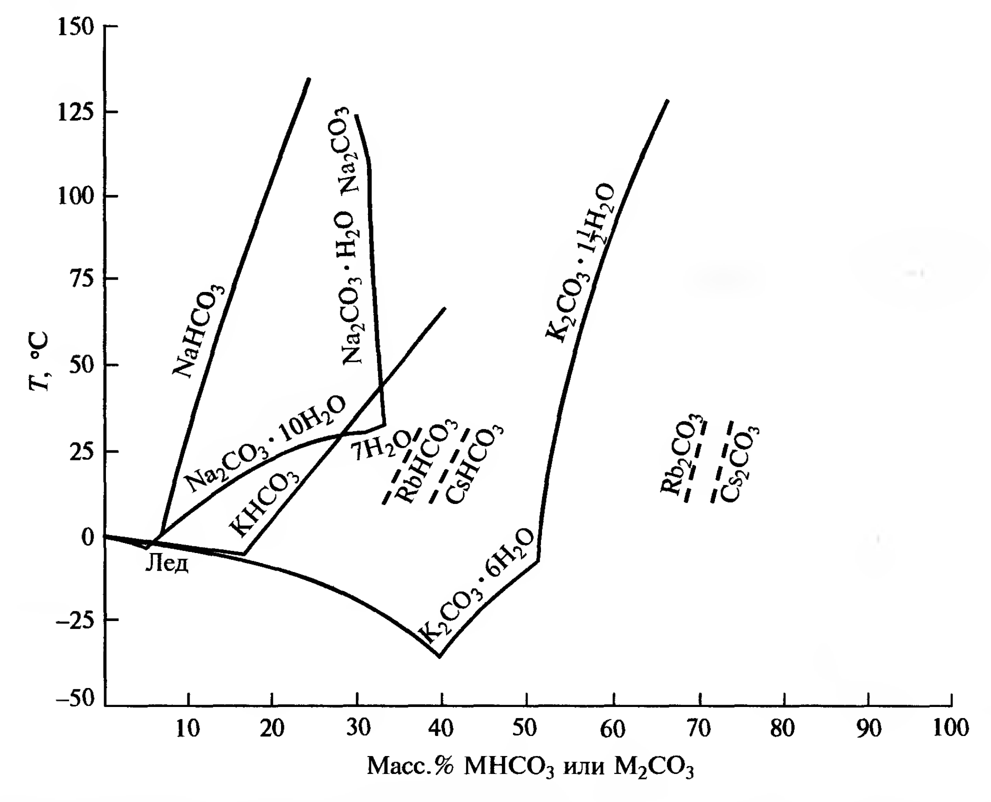


Рис. 4.7. Растворимость карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов [H. Stephen, T. Stephen, *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 1, Part 1, Macmillan, New York]

образованием $[Na_2(H_2O)_{10}]$. В гидрокарбонате $NaHCO_3$ присутствуют одномерные цепочки из групп HCO_3, образованные несимметричными связями O–H···O (0,261 нм), между собой цепочки объединены ионами натрия. Смешанный карбонат $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ содержит короткие симметричные связи O–H–O (0,253 нм), которые связывают карбонат-ионы в пары, и более длинные связи O–H···O (0,275 нм), которые связывают эти пары с молекулами воды. Подобные фазы известны и для других щелочных металлов.

Нитраты щелочных металлов можно получить прямым действием водного раствора азотной кислоты на соответствующие гидроксиды или карбонаты. $LiNO_3$ используется в красных сигнальных ракетах и пиротехнических устройствах. Большие залежи $NaNO_3$ (селитры), найденные в Чили, по-видимому, возникли в результате биохимического разложения мелких морских организмов. Образовавшийся первоначально NH_3, вероятно, окислился до азотистой и азотной кислот, которые затем реагировали в растворенным NaCl. Нитрат калия

Дополнение 4.4. Промышленное производство и применение карбоната, гидроксида и сульфата натрия [37]

Карбонат натрия Na_2CO_3 (сода) во многих случаях взаимозаменяем с NaOH (например, при получении бумажной пульпы, мыла, чистящих средств), это дает определенные преимущества для производства хлора, где одновременно образуется огромное количество щелочи. Около половины Na_2CO_3 используется в стекольной промышленности. Одна из новых и быстро развивающихся областей применения — удаление сернистых загрязнений в газовых выбросах предприятий энергетики и мощных печей. В топливо добавляют порошок Na_2CO_3, который реагирует с SO_2 с образованием твердых продуктов, в частности Na_2SO_3, которые могут быть отфильтрованы или осаждены. Мировое производство Na_2CO_3 в 1985 г. составило 28,7 млн т. На долю пяти крупнейших производителей (США, СССР, Китай, Болгария и Федеративная Республика Германии) приходилось 70% продукции. Большую часть продукта получают синтетическим путем (по методу Сольве), однако заметен рост использования природного карбоната (троны), особенно в США, где в настоящее время это единственный источник Na_2CO_3 (последнее предприятие по синтезу соды было закрыто в 1985 г.). Запасы в районе Грин-Ривер (штат Вайоминг) превышают 10^{10} т; месторождение образует слой толщиной 3 м и площадью 2300 км^2. Около трети мирового производства соды приходится сейчас на природные месторождения.

Ранее Na_2CO_3 широко применялся в качестве «стиральной соды», но этот рынок теперь исчез из-за использования в быту моющих средств. Родственное соединение $NaHCO_3$, однако, до сих пор используется, главным образом благодаря легкости его разложения при 50–100 °С:

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Производство в США составляет ~150 тыс. т, из них 30% используется в пекарских порошках, 20% — в пищевых добавках для животных, 15% — в химической промышленности, 11% — в фармацевтике, 9% — в огнетушителях, а остальные 15% — в текстильной, кожевенной и бумажной промышленности, а также в производстве мыла, моющих средств и нейтрализующих агентов.

Каустическая сода (NaOH) — наиболее важная щелочь в промышленности. Ее производят в огромных количествах электролизом рассолов (см. рис. 4.1). Ежегодное производство только в США превышает 10 млн т. Электролиз сопровождается концентрацией щелочи в огромных испарителях. Самый большой в мире (на заводе PPG Inductries' Lake Charles) имеет высоту 41 м и диаметр 12 м. Около половины производимого каустика используется непосредственно в химической промышленности, в том числе (США, 1985 г.) в производстве органических веществ 30%, неорганических веществ — 20%, бумаги и пульпы — 20%, мыла и моющих средств — 5%, масел — 5%, текстиля — 4%, а также для экспорта 10%, для переработки бокситов 3% и прочих нужд 3%. Важным применением является нейтрализация кислот, производство фенола, резорцина, β-нафтола и т.д., а также производство гипохлорита, фосфата, сульфида, алюминатов и других солей натрия.

Сульфат натрия Na_2SO_4 — побочный продукт производства HCl с использованием H_2SO_4, а также конечный продукт сотен промышленных производств, в которых применяется нейтрализация H_2SO_4 с помощью NaOH. Долгое время он мало использовался, но теперь это основа бумажной промышленности, так как является главным реагентом в сульфатной варке целлюлозы для приготовления коричневой оберточной бумаги (крафт-бумаги) и гофрированного картона. Переработка древесных стружек или опилок проводится в горячем щелочном растворе Na_2SO_4. Он растворяет лигнин (коричневый смолистый компонент древесины, соединяющий волокна) и освобождает волокна целлюлозы, которые затем отправляют на машины для изготовления бумаги. Оставшийся раствор выпаривают, пока он не приобретает способность гореть, чтобы давать пар для завода и тепло для выпаривания. Расплавленные Na_2SO_4 и NaOH устойчивы к действию пламени и могут быть использованы повторно. Мировое производство Na_2SO_4 в 1985 г. составило около 4,5 млн т (45% природный, 55% синтетический). Большая часть его (около 70%) используется в бумажной промышленности, остальная применяется при производстве стекла и моющих средств (по 10%). Гидратированная форма $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль) сейчас применяется меньше, чем прежде. Дополнительную информацию о промышленном производстве и применении Na_2CO_3, NaOH и Na_2SO_4 можно найти в [*Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., 1991, Vol. 1, pp. 1025–1039; 1997, Vol. 22, pp. 354–419].

KNO_3 прежде получали реакцией обмена между $NaNO_3$ и KCl, а теперь синтезируют прямо в процессе производства азотной кислоты из аммиака (с. 395).

Нитраты щелочных металлов — легкоплавкие соли, выше 500 °С они разлагаются с выделением кислорода, например:

$$2NaNO_3 \xrightleftharpoons{\sim 500\,^\circ C} 2NaNO_2 + O_2$$

$$2NaNO_3 \xrightleftharpoons{\sim 800\,^\circ C} Na_2O + N_2 + {}^5/_2O_2$$

Термическая устойчивость, как и следует ожидать, увеличивается с ростом атомной массы. Нитраты в виде расплавов широко используются как теплопередающие среды, например в нагревательных банях; так, смесь $LiNO_3$ и KNO_3 (1 : 1) плавится при 125 °С, а тройная смесь из 40% $NaNO_2$, 7% $NaNO_3$ и 53% KNO_3 может использоваться от температуры плавления (142 °С) до ~600 °С.

Соответствующие нитриты MNO_2 можно получить термическим разложением MNO_3, как указано выше, или реакцией NO с гидроксидом:

$$4NO + 2MOH \longrightarrow 2MNO_2 + N_2O + H_2O$$

$$6NO + 4MOH \longrightarrow 4MNO_2 + N_2O + 2H_2O$$

Применяют также химическое восстановление нитратов:

$$KNO_3 + Pb \longrightarrow KNO_2 + PbO$$

$$2RbNO_3 + C \longrightarrow 2RbNO_2 + CO_2$$

Для промышленного производства $NaNO_2$ абсорбируют оксиды азота водным раствором Na_2CO_3:

$$Na_2CO_3 + NO + NO_2 \longrightarrow 2NaNO_2 + CO_2$$

Нитриты — белые кристаллические гигроскопичные соли, очень хорошо растворимые в воде. При нагревании в отсутствие воздуха они диспропорционируют:

$$5NaNO_2 \longrightarrow 3NaNO_3 + Na_2O + N_2$$

Нитрит натрия $NaNO_2$ не только используется с нитратами в качестве теплопередающих сред, он находит широкое применение в производстве азокрасителей и других азотсодержащих органических соединений, а также как ингибитор коррозии и консервант для мяса.

Соли других оксокислот и щелочных металлов обсуждаются в следующих главах (бораты — на с. 196, силикаты — на с. 326, фосфиты и фосфаты — на с. 475, сульфиды, гидросульфиды, тиосульфаты и др. — на с. 57 (т. 2), селениты, селенаты, теллуриты и теллураты — на с. 129 (т. 2), гипогалогениты, галогениты, галогенаты и пергалогенаты — на с. 197 (т. 2) и т.д.).

4.3.6. Координационная химия [38–42]

Большие достижения координационной химии щелочных металлов в последние несколько лет заставили по-новому взглянуть на эту, казалось бы, хорошо изученную и предсказуемую область химии. Традиционные представления усиливали господствующее убеждение об очень слабой координационной способности щелочных элементов и объясняли это сравнительно большими размерами и низким зарядом катионов M^+. С этой точки зрения устойчивость координационных соединений должна уменьшаться в ряду Li > Na > K > Rb > Cs. Такая последовательность действительно часто наблюдается, хотя обратный порядок констант устойчивости также известен, например для слабых комплексов с сульфат-, пероксосульфат-, тиосульфат- и гексацианоферрат-ионами в водных растворах [39]. Известно также, что катионы щелочных металлов образуют многочисленные гидраты, или аквакомплексы, которые обсуждались в предыдущем разделе, и проявляют более слабую способность к образованию амминных комплексов, таких как $[Li(NH_3)_4]I$. Очевидно, что комплексами являются также чрезвычайно устойчивые аддукты $LiX \cdot 5Ph_3PO$, $LiX \cdot 4Ph_3PO$ и $NaX \cdot 5Ph_3PO$, где X — крупный анион, например I^-, NO_3^-, ClO_4^-, BPh_4^-, SbF_6^-, $AuCl_4^-$ и т.п. Эти вещества плавятся при 200–315 °С и устойчивы по отношению к воздуху и воде (в которой они нерастворимы). Возможно, они содержат тетраэдрический ион $[Li(OPPh_3)_4]^+$, который обнаружен методом рентгеноструктурного анализа в соединении $LiI \cdot 5Ph_3PO$; пятая молекула Ph_3PO не координирована.

В последние годы эта простая картина существенно изменилась, и теперь ясно, что координационная химия щелочных металлов чрезвычайно богата и разнообразна и нередко превосходит координационную химию переходных элементов. Расцвет этой области обусловлен несколькими факторами: зарождением молекулярной химии лития, использованием объемных лигандов, ростом числа известных амидов, алкоксидов, енолятов металлов и металлоорганических соединений, использованием полидентатных лигандов (краун-эфиров и криптандов). Некоторые из этих аспектов более полно обсуждаются в разделах 4.3.7. и 4.3.8.

Для лития в настоящее время известно не менее 20 типов координации с координационными числами от 1 до 12. Некоторые примеры приведены в табл. 4.3 и на рис. 4.8 и 4.9, которые необходимо внимательно рассмотреть. Объемный лиганд бис(триметилсилил)метил образует производное, в котором (в газовой фазе) КЧ лития равно 1. В кристаллическом состоянии оно полимеризуется, что приводит к КЧ 2 для атома лития (уголковая координация) и КЧ 5 для атома углерода. Родственный лиганд трис(триметилсилил)метил дает анионный комплекс, в котором атом лития имеет линейную координацию (КЧ 2). Такая же координация обнаружена в уникальной структуре Li_3N (рис. 4.8,*а*), в которой также присутствует крайне необычная шестерная координация в плоскости. Структура состоит из гексагональных слоев состава Li_2N, чередующихся с расположенными в плоскости атомами лития с КЧ 2. Координационное число атомов азота равно 8 (гексагональная бипирамида). Для атома лития с КЧ 3 известны плоская, пирамидальная и угловая координация; последние два случая показаны на рис. 4.8,*б*, *в* и *г*. Многочисленные примеры соединений лития с КЧ 4 уже упоминались. Атом лития с КЧ 5 может иметь окружение в виде тригональной бипирамиды (как в [LiBr(phen)$_2$] и в катионе типа «клетки», показанном на рис. 4.8,*д*), квадратной пирамиды (рис. 4.8,*е* и *ж*) или плоского пятиугольника (рис. 4.8,*з*).

Из табл. 4.3 видно, что для атома лития наиболее обычна октаэдрическая координация. Реже при КЧ 6 встречаются плоская координация (рис. 4.8,*а*), пентагонально-пирамидальная координация (рис. 4.8,*и*) или координация в виде неправильного многогранника (рис. 4.9,*а*). Примеры КЧ 7 приведены на рис. 4.9,*б* и *в*. Кубическую координацию (КЧ 8) литий имеет в металле и в некоторых сплавах с металлами, атомные радиусы которых достаточно велики. Координационное число 8 обнаружено также в дилитийнафталиновом комплексе (рис. 4.9,*г*); здесь ароматический углеводород связан с двумя атомами лития как бис(гексагапто)-мостик, а каждый атом лития дополнительно координирует хелатирующий диамин. Еще более сложное димерное кластерное соединение с центральным ядром $Li_6Na_2Ni_2$, схематично показанным на рис. 4.9,*д*, помимо других интересных особенностей содержит атомы лития с КЧ 9.

При холодной обработке металлический литий переходит из кубической объемно-центрированной структуры в кубическую плотнейщую упаковку, в которой каждый атом окружен 12 другими (координационный полиэдр — кубооктаэдр). Ниже 78 К устойчива структура типа гексагональной плотнейшей упаковки, в которой каждый атом лития имеет 12 ближайших соседей, расположенных в вершинах гексагонального аналога кубооктаэдра. Это же очень высокое координационное число обнаружено в димерном сэндвичевом соединении, которое литий образует с конденсированным полициклическим углеводородом 7b*H*-индено[1,2,3-*jk*]флуореном. В данном случае, как видно из рис. 4.9,*е*, координационный полиэдр — гексагональная призма.

Такое же разнообразие структур обнаружено и для более тяжелых щелочных металлов, однако обсуждать их подробно нет необходимости. Структурная химия металлоорганических соединений и родственных комплексов рассматривается в обзорах [41, 43].

Комплексы с хелатирующими органическими реагентами, такими как салицилальдегид и β-дикетонаты, были впервые получены Н. Сиджвиком и его студентами в 1925 г., с тех пор было изучено много таких соединений. Их устойчивость (характеризуемая константами образования) невысока и почти всегда уменьшается в ряду Li > Na > K. Эта ситуация существенно изменилась в 1967 г., когда Ч. Педерсен объявил о синтезе нескольких макроциклических полиэфиров, образующих устойчивые комплексы с катионами щелочных и других металлов [64]. Было обнаружено, что устойчивость комплексов зависит от числа и геометрии расположения атомов кислорода в эфире и прежде всего от соотношения размера и формы потенциального координационного полиэдра и размера катиона. По этой причине устойчивость может быть максимальной для любого катиона. В случае M^I это чаще всего K, реже Na или Rb, еще реже — Li. Педерсен, которому за эти исследования была присуждена Нобелевская премия, придумал для этого класса циклических полиэфиров термин «краун» (корона), потому что, как он сказал, «молекулярная структура похожа на нее, и к тому же катионы могут быть «коронованы» и лишены «короны» без повреждения обоих участников реакции» [65]. Типичные примеры таких краун-эфиров приведены на рис. 4.10. Числовой префикс означает число атомов в гетероцикле, а суффикс — число атомов кислорода. Ароматические кольца могут содержать заместители, их можно заменить остатками нафталина или восстановить до производных

Таблица 4.3. Стереохимия лития

КЧ и форма		Примеры	Примечания	Ссылки
1		$[LiCH(SiMe_3)_2]$	Газофазная электронография, Li–C 0,203 нм	43
2	Линейная	$[Li\{C(SiMe_3)_3\}_2]^-$ Li_3N	Li–C 0,216 нм, C–Li–C 180°. Катион $[Li(thf)_4]^+$	44 45
	Изогнутая (угловая)	$\{LiCH(SiMe_3)_2\}_\infty$	Li_I–N 0,194 нм. См. рис. 4.8,*а*	43
		$[\{Li(\mu\text{-}OCBu^t_3)\}_2]$	Обратите внимание на КЧ 5 для C_α, Li–C 0,214, 0,222 нм; C–Li–C 147–152°, Li–C–Li 152°	46
			Li–O 0,1677 нм, O–Li–O 103°	
3	Плоская	$[\{Li(\mu\text{-}NR_2)(OEt_2)\}_2]$	R = $SiMe_3$; Li–N 0,206 нм, Li–O 0,195 нм; N–Li–N 105°, N–Li–O 127,5°. См. также ниже рис. 4.13	47 48 49
	Пирамидальная	$[Li_5(N{=}CPh_2)_6\{O{=}P(NMe_2)_3\}]^-$	Кластерный анион, см. рис. 4.8,*б*	50
	Угловая	$[(LiEt)_4]$	Кубаноподобный кластер, см. рис. 4.8,*в*	
		$[(LiOCMe_2Ph)_6]$; $[\{Li(\textit{цикло}\text{-}C_6H_{11})\}_6]$	Гексагональная призма, см. рис. 4.8,*г*	
4	Тетраэдрическая	$[Li(MeOH)_4]I$ $\{LiAl(\mu\text{-}C_2H_5)_4\}_\infty$	См. также $[Li(thf)_4]^+$ выше (на строке 3) и рис. 4.8,*б*	51
5	Тригонально-бипирамидальная	$[LiBr(phen)_2].Pr^iOH$	Br экваториальный, один N из каждого phen аксиальный; N–Li–N 169°; Pr^iOH не координирован	52
	Квадратно-пирамидальная	$[LiL][ClO_4]$	L — аза-«клетка», см. рис. 4.8,*д*	53
	Плоская	$[LiL'][BPh_4]$	L′ — аза-«клетка», см. рис. 4.8,*е*	54
		$[\{Li(thf)\}_4(C_4Bu^t_2)_2]$	Димерный литийбутатриеновый комплекс, рис. 4.8,*ж*	55
		$[LiL''][PF_6]$	L″ — пентадентатный лиганд на рис. 4.8,*з*	56
6	Октаэдрическая	LiX	Тип NaCl, X = H, F, Cl, Br, I. Также $LiIO_3$; $LiNO_3$ (тип кальцита); $LiAlSi_2O_6$ (сподумен)	
	Плоская			
	Пентагонально-пирамидальная	Li_3N	См. рис. 4.8,*а*. Li_{II} удален от 3 Li_{II} и 3 N на 0,213 нм	45
	Неправильная	$[LiL^*(MeOH)][PF_6]$	См. рис. 4.8,*и*	57
		$[Li_2(\mu\text{-}\eta^4,\eta^4\text{-}C_6H_8(tmeda)_2)]$	См. рис. 4.9,*а*	58
7	Неправильная	$[Li(\eta^4\text{-}C_5H_4SiMe_3)(tmeda)]$	5 C на 0,227 нм, 2 N на 0,215 нм, см. рис. 4.9,*б*	59
		$[Li_2(\mu\text{-}\eta^5,\eta^5\text{-}C_8H_6)(dme)_2]$	Пентален-диметоксиэтановый комплекс, рис. 4.9,*в*	60
8	Кубическая	Металлический Li	ОЦК[1] решетка	
		LiHg, LiTl	Тип CsCl	
	Неправильная	$[Li_2(\mu\text{-}\eta^6,\eta^6\text{-}C_{10}H_8)(tmeda)_2]$	Дилитийнафталиновый комплекс, рис. 4.9,*г*	61
9	Неправильная	$[Na_2Ph(Et_2O_2)(Ph_2Ni)_2N_2NaLi_6(OEt)_4(Et_2O)]_2$	Рис. 4.9,*д*. 4 Li имеют КЧ 9 (1, 2, 5, 6), КЧ Li(4) 7 , КЧ Li(3) 6	62
12	Кубооктаэдрическая	Металлический Li (холодная обработка, КПУ[2])	Ниже 78 K у Li решетка ГПУ[3] (КЧ 12);	
	Гексагонально-призматическая	$[Li_2(\mu\text{-}C_{19}H_{12})_2]$	Димер 7b*H*-инденофлуоренида лития, см. рис. 4.9,*е*	63

[1] ОЦК — объемно-центрированная кубическая
[2] КПУ — кубическая плотнейшая упаковка
[3] ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка

циклогексила. Размер полости для кооординации зависит от числа атомов в цикле; в табл. 4.4 эти размеры сравниваются с принятыми ионными диаметрами. Наилучшими координирующими агентами являются циклы из 15–24 атомов, включающие от 5 до 8 атомов кислорода. Атомы азота и серы также могут выступать как доноры в аналогичных макрогетероциклах.

В настоящее время многих из этих комплексов изучены с помощью рентгеноструктурного анализа. Примеры структур приведены на рис. 4.11. Из них видно, что по крайней мере для больших катионов координационное насыщение и направленность связей имеют гораздо меньшее значение, чем для многих комплексов переходных элементов [66, 67]. Интерес к этим лигандам обусловлен

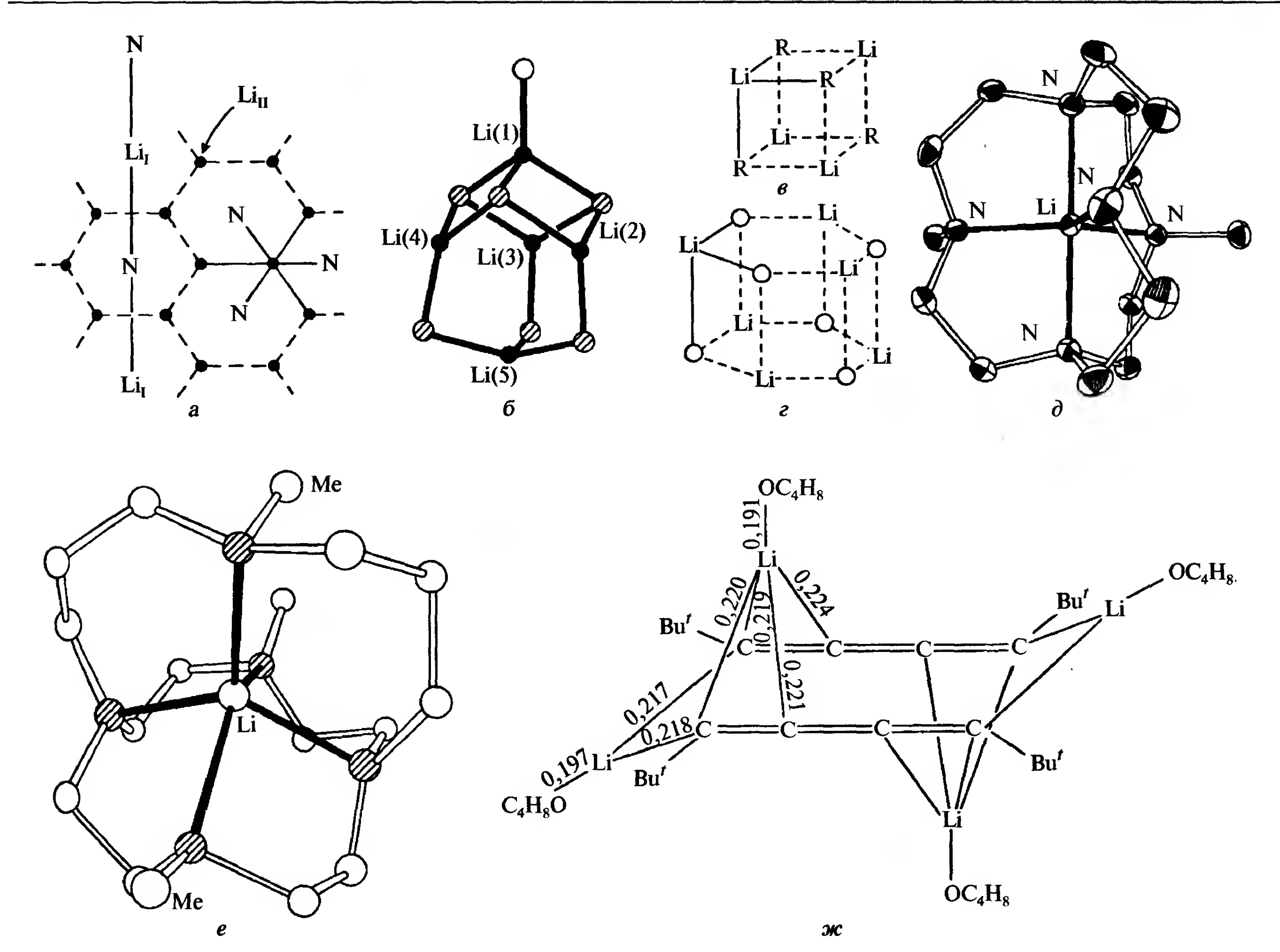


Рис. 4.8. Структуры некоторых соединений лития с КЧ от 2 до 6. *а* — Уникальная структура Li_3N [45]. *б* — Кластерный анион $[Li_5(N{=}CPh_2)_6\{O{=}P(P(NMe_2)_3\}]^-$, содержащий четыре атома Li с пирамидальной координацией и один с тетраэдрической [48] [● = Li; ○ = $(Me_2N)_3P{=}O$, ⊘ = $Ph_2C{=}N$]. *в* — Схематическое строение кубаноподобного кластера $[(LiEt)_4]$ (складчатые кольца) [49]. *г* — Схематическое строение гексагонально-призматического кластера $[(LiOCMe)_2Ph_6]$ (складчатые кольца) [50]. *д* — Катионы Li^+ внутри тригональной бипирамиды, образованной криптандом диметилпентааза[5.5.5]гептадеканом (L) [53]. *е* — Катионы Li^+ внутри квадратной пирамиды, образованной криптандом триметилпентааза[7.5.5]нонадеканом (L′) [54]. *ж* — В димерном дилитийбутатриеновом комплексе квадратно-пирамидальная координация двух атомов Li и тригональная координация других двух атомов Li [55]. *з* — Координация Li^+ плоским пентадентатным макроциклическим диметилтетрааза[6.0.0]пиридинофандиеном (L″) [56]. *и* — Пентагонально-пирамидальная координация Li^+ пентадентатным макроциклом (L*) и апикальным лигандом MeOH; L* = (бис-2-гидроксиэтил)-6*H*,13*H*-трипиридогептаазапентадецин [57]

также их использованием в биохимическом моделировании, так как они иногда имитируют поведение природных нейтральных макроциклических антибиотиков (например, валиномицина, нигерецина, энниатина и др.) [68, 69]. Они могут также пролить свет на до сих пор неясную чрезвычайно эффективную селективность биологических систем по отношению к натрию и калию [68–70].

Другая группа очень эффективных лигандов, используемых в последнее время для координации катионов щелочных металлов, — макроциклические полидентатные лиганды, которые Ж.М. Лен назвал криптандами [71], например $N\{(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2\}_3N$ (рис. 4.12,*а*, *б*). Он образует комплекс $[Rb(crypt)]CNS \cdot H_2O$, в котором лиганд заключает катион в координационный полиэдр, имеющий форму двухшапочной тригональной призмы (рис. 4.12,*в*, *г*). Такие комплексы находят все большее применение в жидкостной экстракции, межфазном катализе [72], стабилизации необычных или химически очень активных степеней окисления и проведении реакций, которые

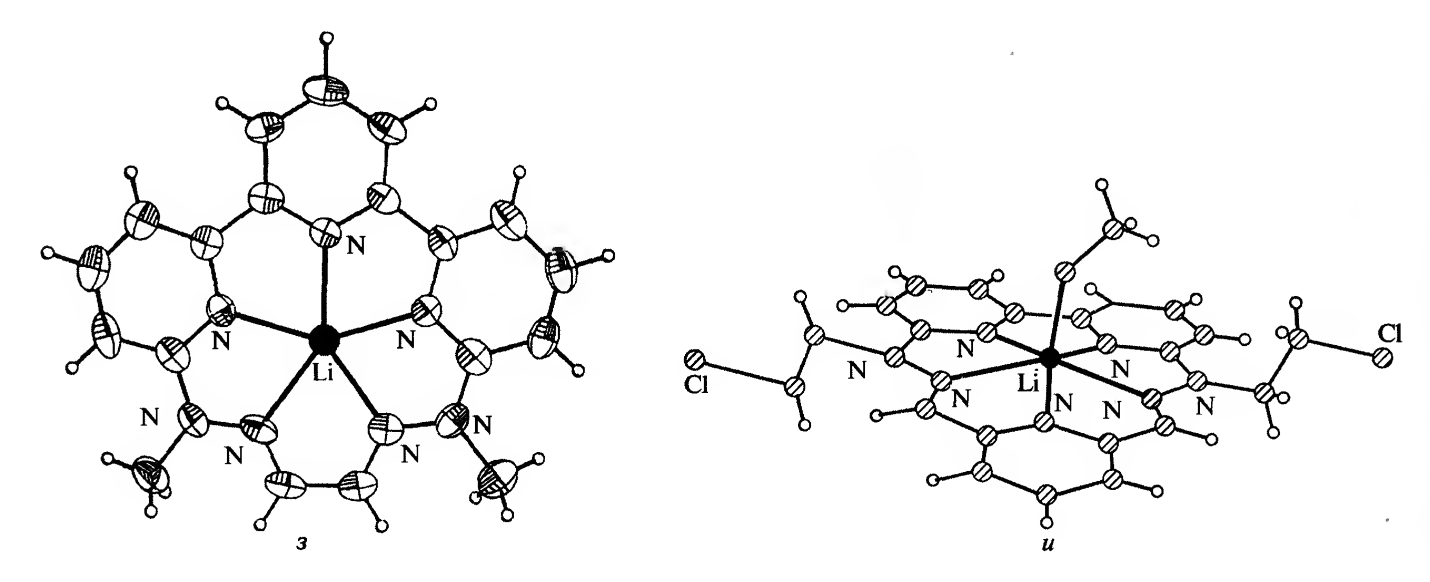


Рис. 4.8. *Продолжение*

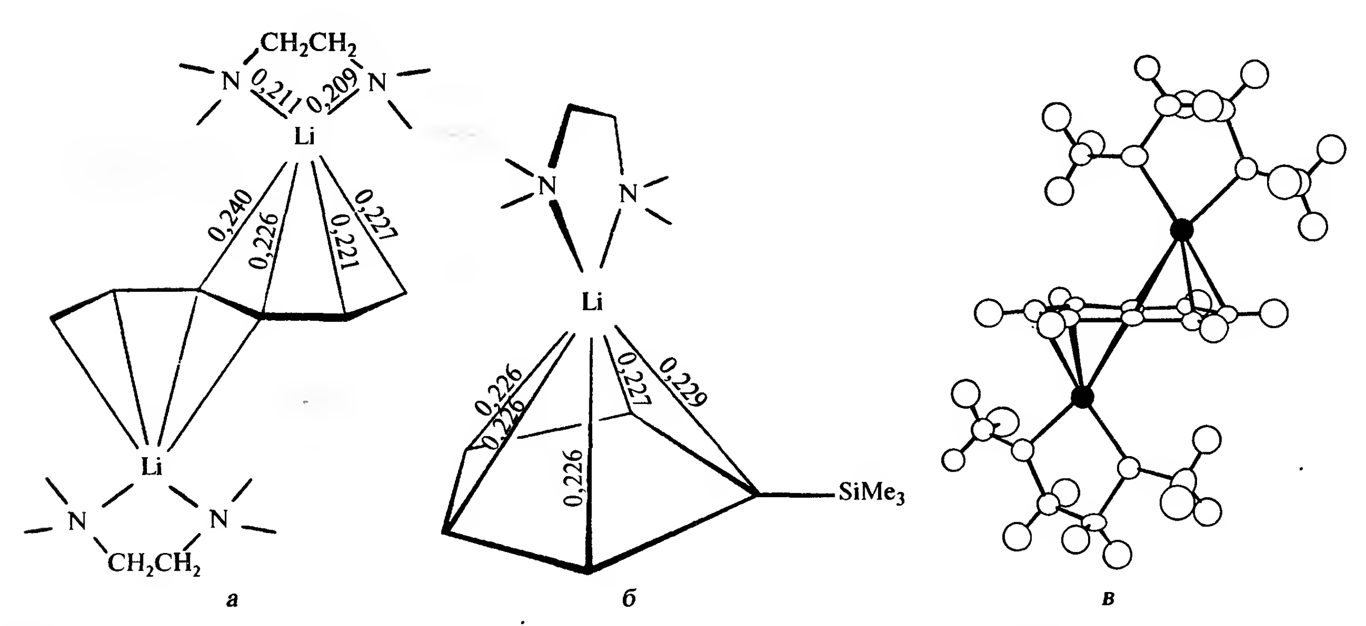


Рис. 4.9. Структуры некоторых литийорганических соединений с КЧ от 6 до 12. *а* — Комплекс дилитийбис(тетраметилэтилендиамин)гексатриен; каждый атом Li координирован мостиковым бистетрагапто-триеном и одним хелатирующим лигадом tmeda [58]. *б* — Комплекс триметилсилилциклопентадиениллития с tmeda [59]. *в* — Комплекс дилитийпентален-диметоксиэтан [60]. *г* — Комплекс дилитийнафталина с tmeda [61]. *д* — Ядро $Li_6Na_2Ni_2$ в кластере $[(Na_2Ph(Et_2O)_2(Ph_2Ni)_2N_2NaLi_6(OEt)_4(Et_2O)]_2$, содержащее четыре атома Li с КЧ 9 (1, 2, 5, 6), Li(4) с КЧ 7 и Li(3) с КЧ 6 [62]. *е* — Гексагонально-призматическая координация атома Li (КЧ 12) в его димерном *H*-инденофлуорениде [63]

невозможны в других условиях. Подбором подходящих лигандов можно добиться необыкновенной селективности комплексообразования, некоторые наиболее впечатляющие примеры таковы: $K^+/Na^+ \sim 10^5$, $Cu^{2+}/Zn^{2+} \sim 10^8$, $Cd^{2+}/Zn^{2+} \sim 10^9$.

Быстро развивающаяся область применения криптандов и других макроциклических полидентатных лигандов — защита чувствительных анионов от поляризующего и дестабилизирующего действия зарядов катионов; лиганды «захватывают» катионы и предотвращают их приближение к анионам. Например, озониды калия, рубидия и цезия образуют устойчивые растворы в типичных органических растворителях (CH_2Cl_2, тетрагидрофуран, MeCN), если катионы координированы краун-эфирами или криптандами. Это позволяет исследовать

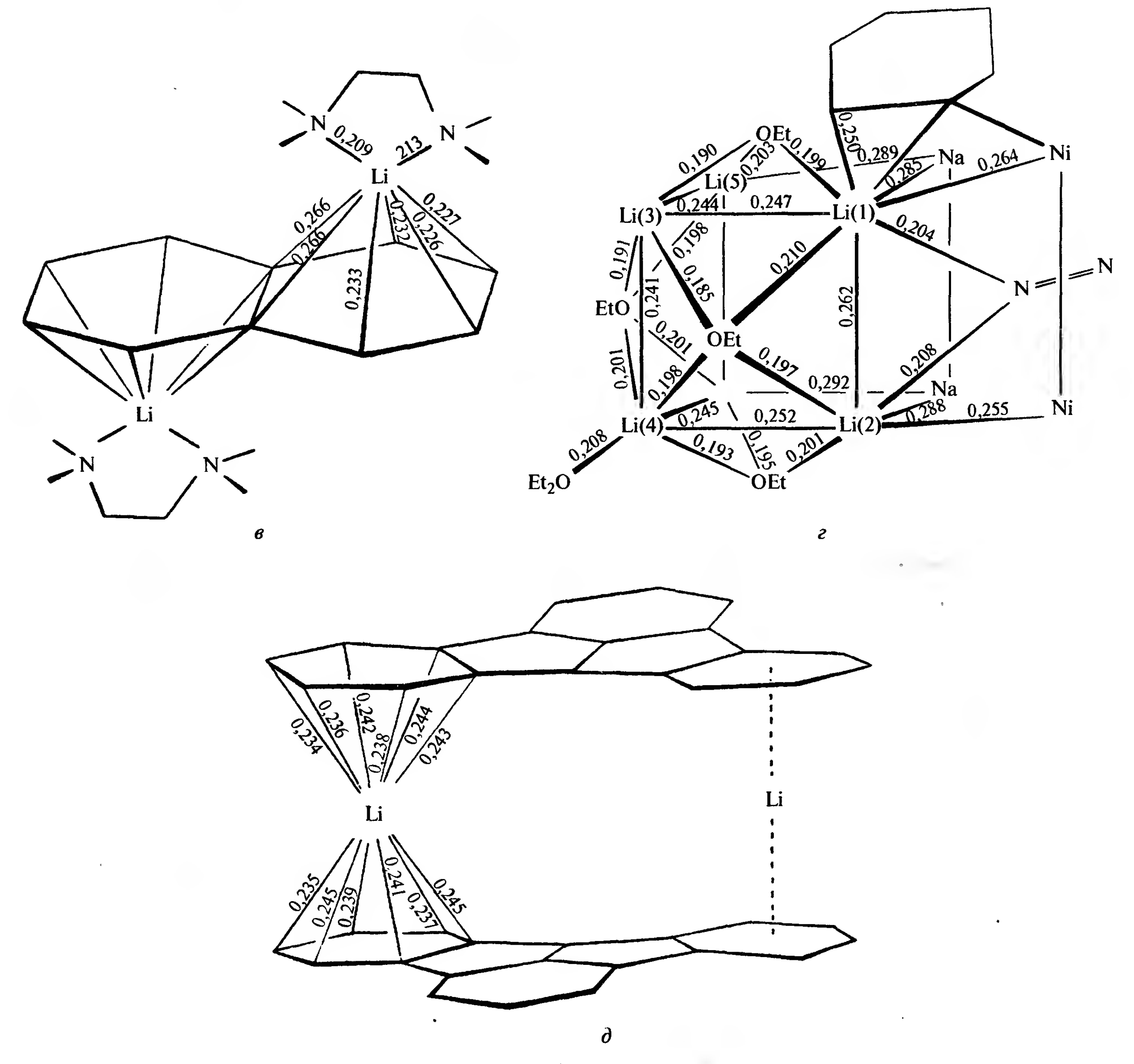


Рис. 4.9. *Продолжение*

химию иона O_3^- в растворах при комнатной температуре [73]. Медленное выпаривание аммиачных растворов таких комплексов приводит к образованию красных кристаллов. Рентгеноструктурный анализ [Rb(η^6-18-crown-6)(η^2-O_3)(NH_3)] показал, что КЧ атома Rb равно 9, длины связей О–О в хелатирующем озонид-ионе равны 0,129 и 0,130 нм, а угол О–О–О равен 117°.

Наиболее впечатляющим результатом в данной области стало выделение комплексов, содержащих одноатомные анионы щелочных металлов. Например, при взаимодействии натрия с криптандом в присутствии $EtNH_2$ была впервые получена натридная соль, содержащая ион Na^- [74].

$$2Na + N\{(C_2H_4O)_2C_2H_4\}_3N \xrightarrow{EtNH_2} [Na(crypt)]^+Na^-$$

Анион Na^- располагается на расстоянии 0,555 нм от ближайшего атома азота и 0,515 нм — от ближайшего атома кислорода, что указывает на его изолированное существование в данной структуре. Аналогичным образом были получены калиды, рубидиды и цезиды [74]. Та же методика была использована для приготовления растворов и даже кристаллов электридов, в которых

Дибензо-14-краун-4 Бензо-15-краун-5 Дибензо-18-краун-6

Рис. 4.10. Схематическое изображение неплоских структур некоторых типичных краун-эфиров

Таблица 4.4. Сравнение ионных диаметров и размеров полости краун-эфиров

Катион	Ионный диаметр, нм	Катион	Ионный диаметр, нм	Полиэфирный цикл	Размер полости, нм
Li^+	0,152	Mg^{2+}	0,144	14-краун-4	0,120–0,150
Na^+	0,204	Ca^{2+}	0,200	15-краун-5	0,170–0,220
K^+	0,276	Sr^{2+}	0,236	18-краун-6	0,260–0,320
Rb^+	0,304	Ba^{2+}	0,270	21-краун-7	0,340–0,430
Cs^+	0,334	Ra^{2+}	0,296	—	—

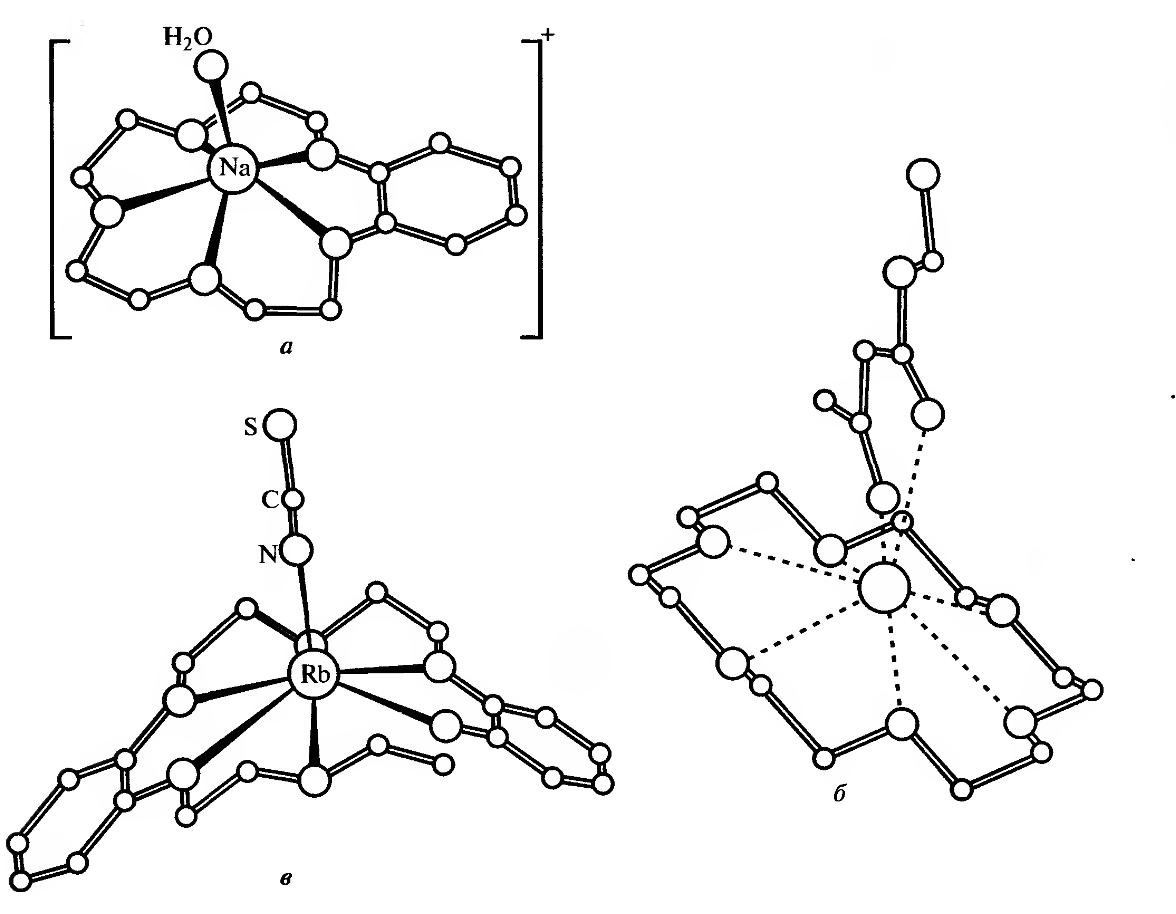
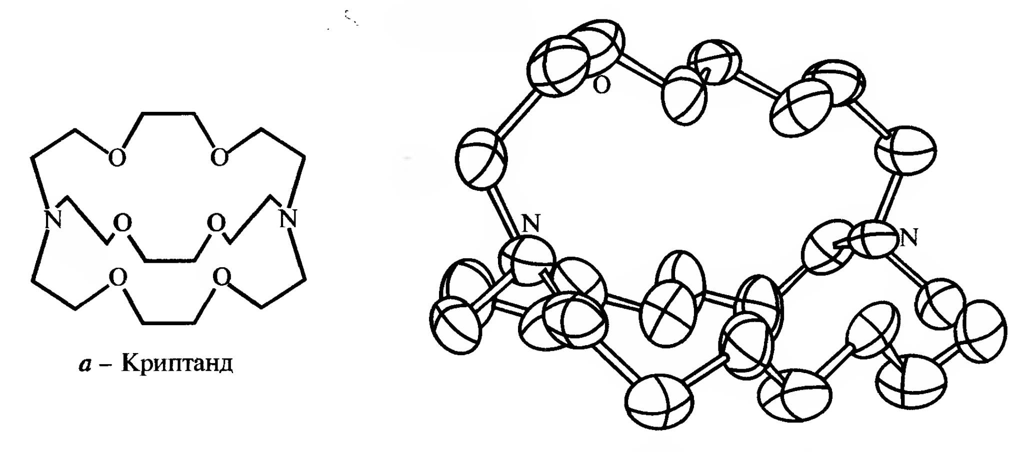
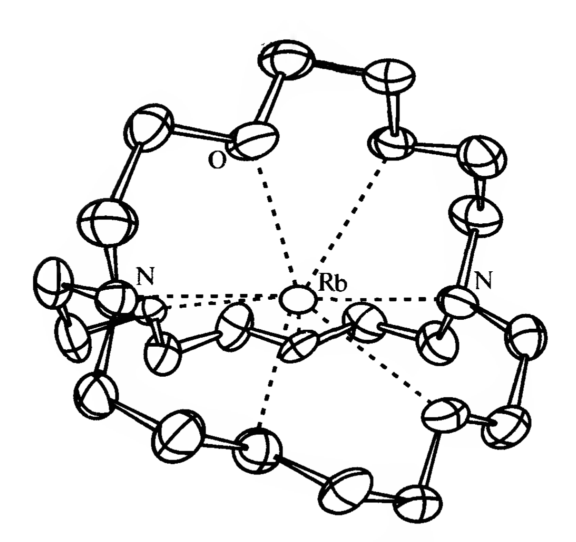


Рис. 4.11. Молекулярные структуры типичных комплексов краун-эфиров с катионами щелочных металлов: *а* — комплекс натрия с бензо-15-краун-5 и водой, в котором атом Na координирован 6 атомами кислорода в вершинах пентагональной бипирамиды; *б* — комплекс 18-краун-6 с этилацетилацетонатом калия содержит атом K, несимметрично координированный 8 атомами кислорода; *в* — ионная пара RbNCS, координированная дибензо-18-краун-6, у атома Rb КЧ 7

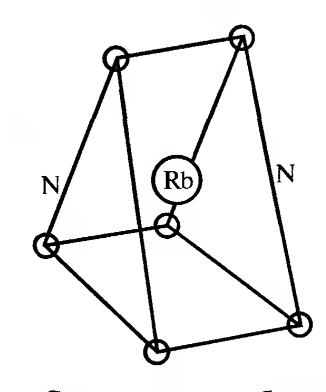


а – Криптанд

б – Молекулярная структура и конформация свободного макробициклического криптанда



в – Молекулярная структура комплекса катиона из RbSCN с криптандом



г – Схематическое изображение двухшапочной тригонально-призматической координации иона Rb+

Рис. 4.12. Типичный криптанд и его комплексы

«захваченные» электроны могут играть роль анионов. Типичные примеры: $[K(crypt)]^+e^-$ и $[Cs(18\text{-}crown\text{-}6)]^+e^-$ [74, 75].

Макроциклы очень эффективны как полидентатные лиганды, однако устойчивые комплексы щелочных металлов можно получить и без их помощи. Дополнительная конформационная гибкость без потери координационных свойств может быть достигнута синтезом бензольных производных с 2–6 подвешенными меркапто-полиэфирными группами $C_6H_{6-n}R_n$, где $R = -SCH_2H_4OC_2H_4OMe$, $-S(C_2H_4O)_3Bu$ и т.д. Такие «многоногие» лиганды более эффективны, чем краун-эфиры, и часто не уступают криптандам [76]. На самом деле даже нет необходимости применять именно органические лиганды; так, гетерополивольфрамат $(NH_4)_{17}Na[\mathit{Na}W_{21}Sb_9O_{86}]\cdot 14H_2O$ по сути представляет собой неорганический криптат с полностью окруженным атомом натрия. Обнаружено, что это соединение обладает заметной противовирусной активностью [77].

4.3.7. Имиды, амиды и родственные соединения [78, 79]

Перед обсуждением металлоорганических соединений щелочных элементов (которые содержат связи М–С, разд. 4.3.8) удобно рассмотреть другой важный класс соединений, содержащих связи M–N. Тем самым мы сохраним логику изложения мтериала: мы начали с рассмотрения связей М–Х (т.е. галогенидов, разд. 4.3.2) и М–О (оксидов, гидроксидов и т.д., разд. 4.3.3–4.3.5), продолжением

будет анализ связей M–N и завершением обсуждение связей M–C. Мы увидим, что в данной области в последнее десятилетие были достигнуты серьезные результаты. Например, в настоящее время общепризнано, что во всех этих классах соединений связь между щелочным металлом и неметаллом является преимущественно ионной. Более того, структурные исследования соединений со связями Li–N привели к возникновению плодотворной концепции циклических стопочных и циклических лестничных структур, которая, в свою очередь, позволила объяснить многие непонятные ранее структурные особенности.

Имиды лития — неустойчивые на воздухе соединения с общей формулой $(RR'C{=}NLi)_n$. Они могут быть получены с высокими выходами присоединением литийорганического соединения к тройной связи нитрила (уравнение (1)) или литиированием кетимина (уравнение (2)).

$$R'Li + RC{\equiv}N \longrightarrow RR'C{=}NLi \quad (1)$$

$$R''Li + RR'C{=}NH \longrightarrow RR'C{=}NLi + R''H \quad (2)$$

Имиды лития оказались удобными реагентами для синтеза иминопроизводных большого числа других элементов (например, Be, B, Al, Si, P, Mo, W и Fe) в соответствии с уравнением (3).

$$R_3''SiCl + RR'C{=}NLi \longrightarrow RR'C{=}NSiR_3'' + LiCl \quad (3)$$

Если и R, и R′ — арильные группы, образующиеся имиды лития представляют собой аморфные нерастворимые (преимущественно полимерные) твердые вещества, но если хотя бы одна группа R или R′ не является арильной, образуются растворимые кристаллические гексамеры. В основе структуры этих гексамеров лежит кластер Li_6N_6, который получается при наложении двух слегка складчатых гетероциклических колец Li_3N_3 таким образом, что атом лития каждого кольца находится прямо над или под атомом азота соседнего кольца (см. схематическое изображение на рис. 4.13,*а*; ср. со структурой аналогичного гексамерного алкоксида на рис. 4.8,*г*). На рис. 4.13,*б* на примере соединения $[Me_2N(Ph)C{=}NLi]_6$ кластер показан с другой точки зрения — перпендикулярно открытым шестиугольным основаниям стопки. Формирование подобных гексамеров можно рассматривать как ступенчатый процесс. Сначала образуются ионные пары (мономеры) $Li^+[N{=}CRR']^-$, в которых КЧ лития равно 1. Затем они объединяются в циклические тримеры $(LiN{=}CRR')_3$, содержащие ионы Li^+ с КЧ 2. Такие кольца представляют собой практически плоские системы (планарность кольца $(LiN)_3$ распространяется через имидо-атомы C до α-ато-

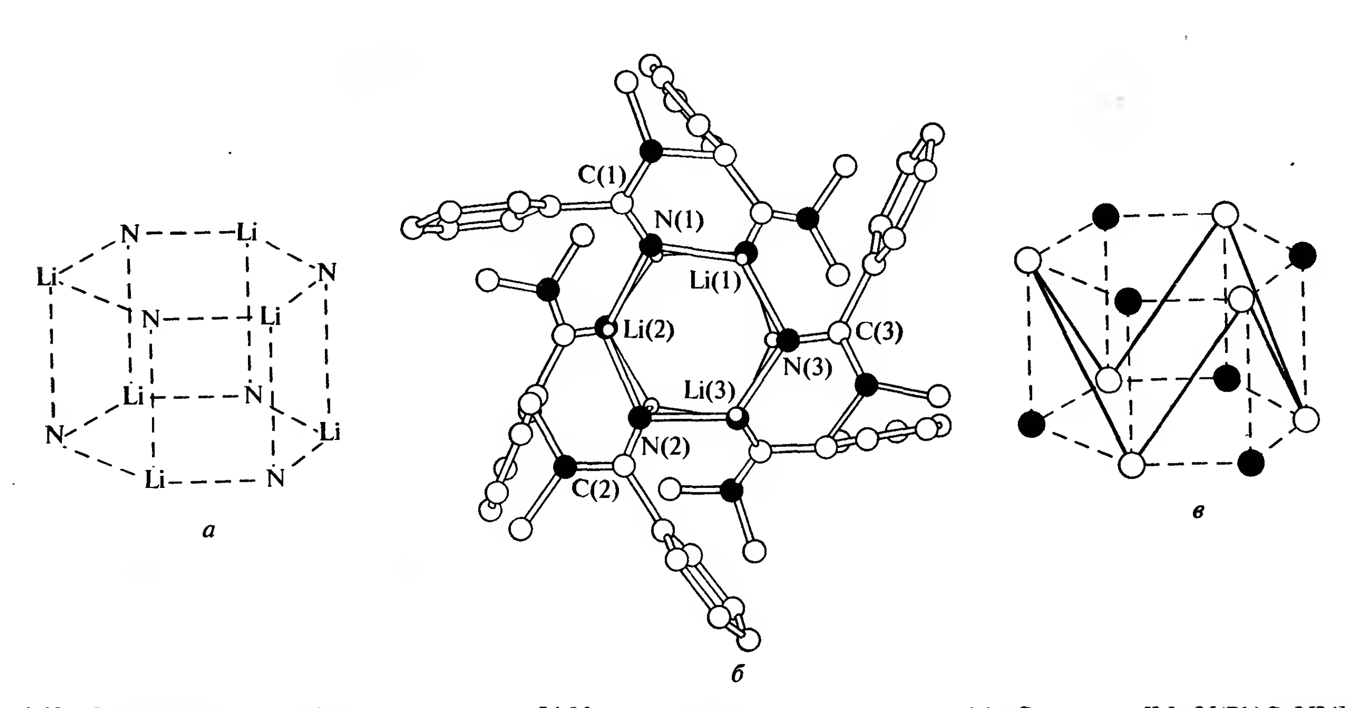


Рис. 4.13. Схематическое изображение кластера Li_6N_6 в гексамерных имидах лития (*а*). Структура $[Me_2N(Ph)C{=}NLi]_6$ по данным РСА (вид сверху), показано наложение двух шестичленных колец Li_3N_3 друг на друга (*б*). Каждый атом лития отстоит от ближайших атомов лития соседнего кольца на 0,248 нм (сплошные линии); расстояния Li–N (пунктирные линии) в среднем равны 0,198 нм внутри каждого кольца и 0,206 нм между кольцами [80] (*в*)

мов R и R′ включительно), поэтому два кольца могут соединиться друг с другом плоскостями $(LiN)_3$, при этом КЧ лития увеличивается до 3. Такое объединение приводит к потере планарности исходных тримерных циклов, что препятствует дальнейшему наращиванию стопки. Еще одна особенность стопочной гексамерной структуры — близкое расположение соседних атомов лития по диагоналям квадратных граней (рис. 4.13,*в*). Каждый атом лития отстоит лишь на 0,248 нм от своих ближайших соседей. Это расстояние намного меньше, чем в металлическом литии (0,304 нм) и даже в ковалентных двухатомных молекулах Li_2 (0,274 нм), однако оно не означает наличие металлической или ковалентной связи металл–металл. Такое тесное соседство просто отражает маленький размер иона Li^+. Например, расстояние Li–Li в LiF (который имеет структуру типа NaCl) равно 0,284 нм, что на 7% меньше, чем расстояние Li–Li в металлическом литии.

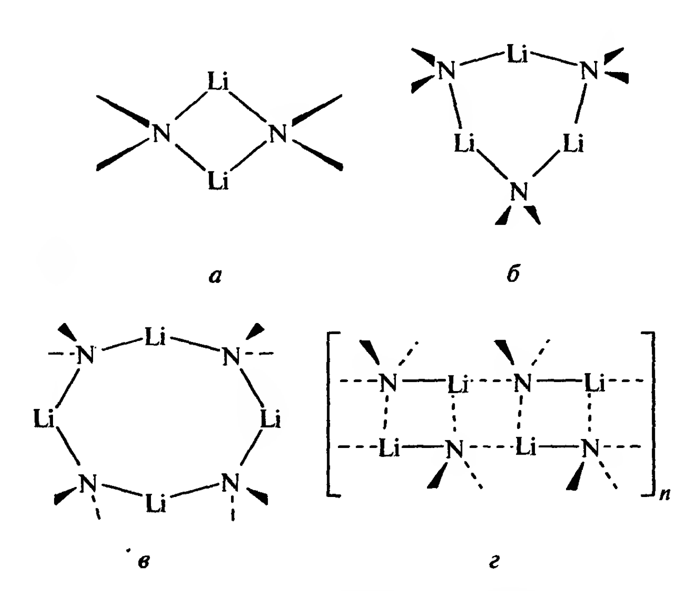


Рис. 4.14. Схематическое изображение четырехчленных (*а*), шестичленных (*б*) и восьмичленных (*в*) гетероциклов $(LiN)_n$; органические группы у атомов N расположены выше и ниже плоскости цикла. Лестничная структура, образованная боковым объединением двух фрагментов Li_2N_2 (*г*)

Концепция наложения циклов друг на друга используемая для объяснения существования и структуры гексамерного имида лития, может быть применена для циклов со связями Li–C, Li–N и Li–O, а также кластеров различных размеров [78, 79], однако подробный анализ таких структур выходит за рамки данной книги.

В отличие от плоских (sp^2) азотных центров в имидах лития, для амидов лития $(RR'NLi)_n$ характерна тетраэдрическая конфигурация (sp^3) атомов азота. В этом случае экзоциклические группы R и R′ находятся над и под плоскостью $(LiN)_n$, что препятствует наложению циклов. Известны кольца различных размеров с $n = 2$, 3 или 4 в зависимости от природы заместителей (рис. 4.14,*а*, *б* и *в*). Очень интересен случай $n = 2$, поскольку четырехчленные гетероциклы Li_2N_2 могут ассоциироваться

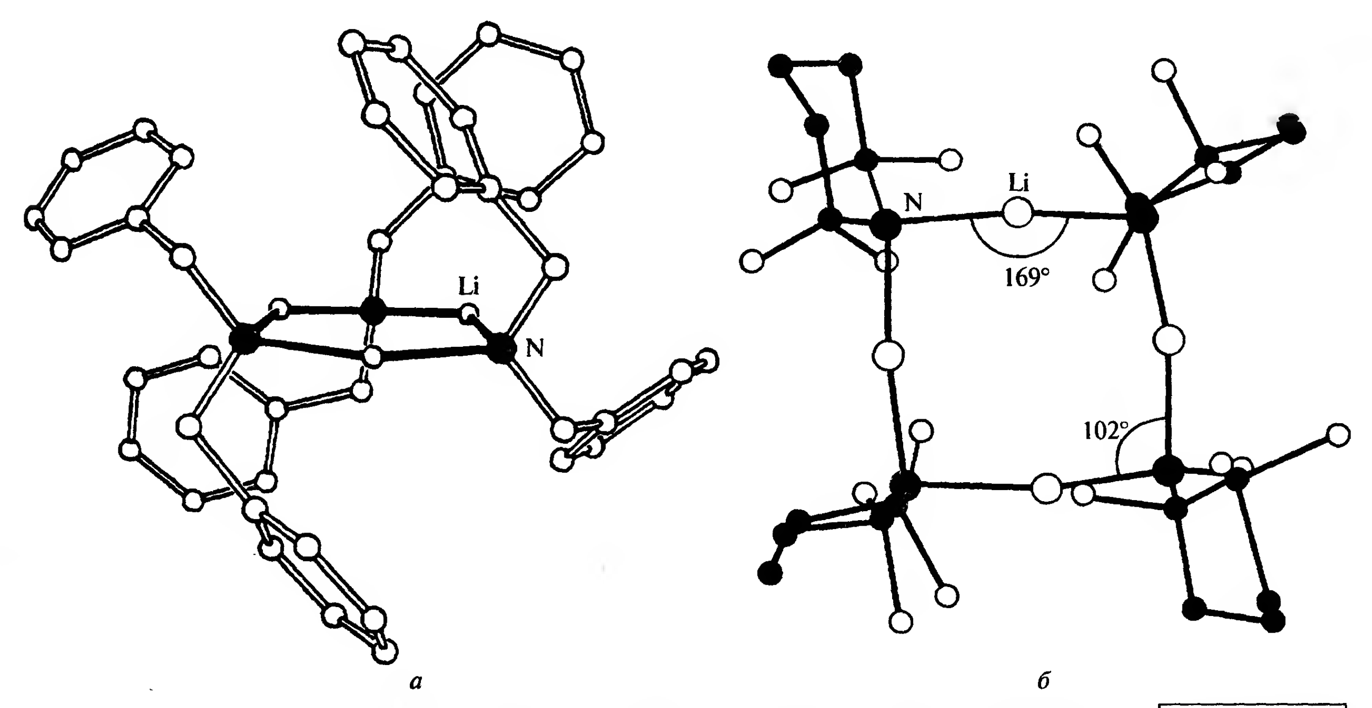


Рис. 4.15. Строение дибензиламидолития $[(PhCH_2)_2NLi]_3$ [81] (*а*) и тетраметилпиперидинатолития $[Me_2\overline{C(CH_2)_3CMe_2N}Li]_4$ [82] (*б*) по данным РСА

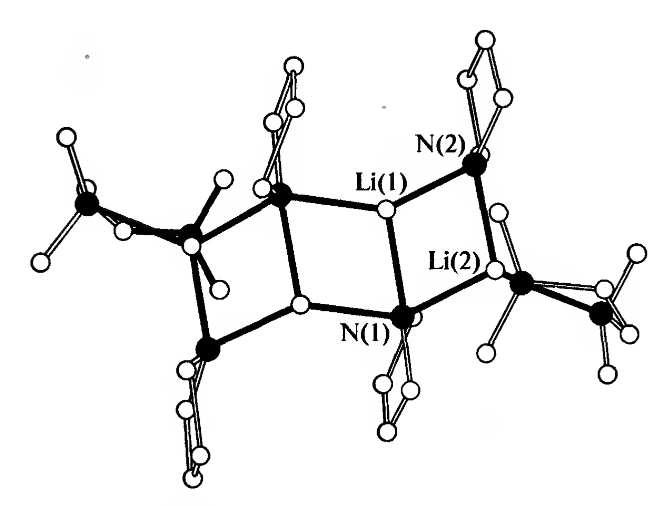


Рис. 4.16. Строение по данным РСА [83] лестничного комплекса $[(H_2\overline{C(CH_2)_3N}Li)_2 \cdot tmeda]_2$

за счет объединения ребер (а не граней), образуя лестничные структуры, как показано на рис. 4.14,*г*. Примерами амидолитиевых гетероциклов могут служить $[(Me_3Si)_2NLi]_2$ (газовая фаза), $[(PhCH_2)_2NLi]_3$ (рис. 4.15,*а*) и тетрамерный тетраметилпиперидинатолитий $[Me_2\overline{C(CH_2)_3CMe_2N}Li]_4$ (рис. 4.15,*б*). Напротив, литиирование циклического амина пирролидина в присутствии хелатирующего лиганда тетраметилэтилендиамина (tmeda) приводит к лестничному комплексу $[(H_2\overline{C(CH_2)_3N}Li)_2 \cdot tmeda]_2$ (рис. 4.16). Детальный анализ межатомных расстояний в этой структуре ясно показывает, что лестничное строение достигается за счет бокового соединения двух внешних колец Li_2N_2. Связи Li–N в этих соединениях считаются преимущественно ионными.

4.3.8. Металлоорганические соединения [41, 42, 84, 85]

Некоторые структурные особенности металлоорганических соединений щелочных металлов уже упоминались в разд. 4.3.6. Диагональное сходство лития с магнием (с. 81) и широкое применение в синтезах реактивов Гриньяра (с. 132–135) позволяют предположить, что на основе лития и, возможно, других щелочных металлов можно получить полезные для синтеза металлоорганические реагенты. Так и оказалось в действительности [86].

Литийорганические соединения легко получаются из металлического лития (это одна из важнейших областей применения металла). Из-за высокой активности как исходных реагентов, так и продуктов необходимо работать в инертной атмосфере, исключающей присутствие воздуха и влаги. Литий непосредственно реагирует с алкилгалогенидами (обычно используют хлориды) в петролейном эфире, циклогексане, бензоле или диэтиловом эфире:

$$2Li + RX \xrightarrow{\text{растворитель}} LiR + LiX$$

Реакционная способность и выход продукта существенно увеличиваются при добавлении в литий 0,5–1% натрия. Эта реакция годится для синтеза алкильных производных более тяжелых металлов 1-й группы. Арильные производные лития удобнее получать путем обмена метал–галоген с использованием $LiBu^n$ и арилиодида, а винильные, аллильные и другие ненасыщенные производные — по реакции трансметаллирования:

$$LiBu^n + ArI \xrightarrow{\text{эфир}} LiAr + Bu^nI$$

$$4LiPh + Sn(CH{=}CH_2)_4 \xrightarrow{\text{эфир}} 4LiCH{=}CH_2 + SnPh_4$$

Если необходимо выделение продукта, а не его прямое применение в дальнейшем синтезе, то используют реакцию между избытком лития и ртутьорганическим соединением:

$$2Li + HgR_2\ (\text{или } HgAr_2) \xrightarrow[\text{эфир или бензол}]{\text{петролейный}} 2LiR\ (\text{или } LiAr) + Hg$$

Подобные реакции возможны и для других щелочных металлов. Металлирование (обмен метал–водород) и присоединение металлов к алкенам также приводят к металлоорганическим производным:

$$LiPh + C_4H_4O\ (\text{фуран}) \xrightarrow{Et_2O} 2\text{-Li-фуран} + C_6H_6$$

$$2Na + 3C_5H_6 \longrightarrow 2NaC_5H_5 + C_5H_8$$

$$2Na + Ph_2C{=}CPh_2 \longrightarrow Ph_2C(Na){-}C(Na)Ph_2$$

$$2Cs + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CsCH_2CH_2Cs$$

В присутствии некоторых эфиров, например Me_2O, $MeOCH_2CH_2OMe$ или тетрагидрофурана, натрий образует темно-зеленые чрезвычайно реакционноспособные парамагнитные аддукты с полиядерными ароматическими углеводородами, такими как нафталин, фенантрен, антрацен и др.:

Na + [нафталин] $\xrightarrow{\text{активный эфир}}$ Na^+

Эти соединения во многих отношениях похожи на растворы щелочных металлов в жидком аммиаке (с. 82).

Наиболее ионными среди металлоорганических соединений элементов 1-й группы являются ацетилениды и дикарбиды, образующиеся при депротонировании алкинов в жидком аммиаке:

$$Li + HC{\equiv}CH \xrightarrow{NH_3(ж)} LiC{\equiv}CH + {}^1/_2H_2$$

$$2Li + HC{\equiv}CH \xrightarrow{NH_3(ж)} Li_2C_2 + H_2$$

Самое важное промышленное применение LiC_2H — производство витамина А. Ацетиленид способствует этинилированию метилвинилкетона, которое приводит к образованию ключевого промежуточного третичного спирта. Ацетилениды и дикарбиды других щелочных элементов получают тем же способом. Соединения этого типа синтезируют не только в жидком аммиаке. В кипящем гексане можно добиться дальнейшего замещения с образованием ярко-красного перлитийпропина Li_4C_3 [87].

$$4LiBu^n + CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow{\text{гексан}} Li_3CC{\equiv}CLi + 4C_4H_{10}$$

Литийорганические соединения термически неустойчивы, большинство из них постепенно разлагается до LiH и алкена при комнатной (или более высокой) температуре. К наиболее устойчивым относятся бесцветные кристаллические LiMe (разлагается выше 200 °С), $LiBu^n$ и $LiBu^t$ (разлагаются в небольшой степени при выдерживании в течение нескольких дней при 100 °С). Как правило, алкильные производные лития имеют необычное тетрамерное или гексамерное строение (см. предыдущий раздел). По физическим свойствам эти олигомеры похожи на ковалентные соединения (достаточно высокая летучесть, высокая растворимость в органических растворителях и низкая электропроводность в расплавленном состоянии). Тем не менее в настоящее время обычно считают, что в центральном ядре $(LiC)_n$ связи преимущественно ионные, хотя оценки степени разделения зарядов дают разброс значений от 55 до 95% [88–91]. Это очевидное противоречие может быть разрешено, если учесть, что полимеризация мономеров (Li^+R^-) в бесконечные ионные образования, как в галогенидах щелочных металлов, затруднена из-за громоздких групп R. Более того, эти органические группы, внутри которых связи ковалентные, почти полностью окружают ионное ядро и потому определяют физические свойства веществ. Такие ионно-ковалентные олигомеры получили название «супрамолекулы» [92].

Строение и образование связей особенно подробно изучены для метиллития. Кристаллическая структура состоит из взаимосвязанных тетрамерных групп $(LiMe)_4$, как показано на рис. 4.17. Отдельный кластер Li_4C_4 содержит тетраэдр, образованный четырьмя атомами лития, а атомы углерода расположены над центрами его граней. Кластер в целом имеет форму искаженного куба. Кластеры объединены вдоль диагоналей куба мостиковыми группами CH_3. Расстояние Li–C (0,236 нм) между кластерами очень близко к расстоянию Li–C внутри кластеров (0,231 нм). Таким образом, КЧ атомов углерода равно 7 (связи с тремя атомами водорода и четырьмя атомами лития). Расстояние Li–Li внутри кластера равно 0,268 нм, что практически совпадает с величиной 0,2673 нм для молекул Li_2 в газообразном состоянии и существенно меньше, чем значение 0,304 нм для металлического лития (где каждый атом лития имеет 8 ближайших соседей). Следовательно, каждый атом лития взаимодействует с тремя другими атомами лития и тремя атомами углерода в своем кластере, а также с одним атомом углерода и тремя атомами водорода в соседнем кластере. Детальные расчеты показывают, что взаимодействия C–H···Li вносят большой вклад в общее связывание [91]. Такие «агостические» взаимодействия были впервые обнаружены в метиллитии задолго до того, как была осознана их важная роль в металлоорганических соединениях переходных элементов. Этот эффект еще более заметен в $(LiEt)_4$, где α-Н-атомы этильной группы находятся на расстоянии 0,198 нм от соседнего атома лития [79, 91] (ср. со значением 0,1043 нм в твердом LiH, имеющем структуру NaCl; с. 68, 87).

Производные лития с высшими алкилами имеют похожие структуры, в которых полиэдрические кластеры атомов металла связаны мостиковыми алкильными группами, расположенными над центрами треугольных граней этих кластеров.

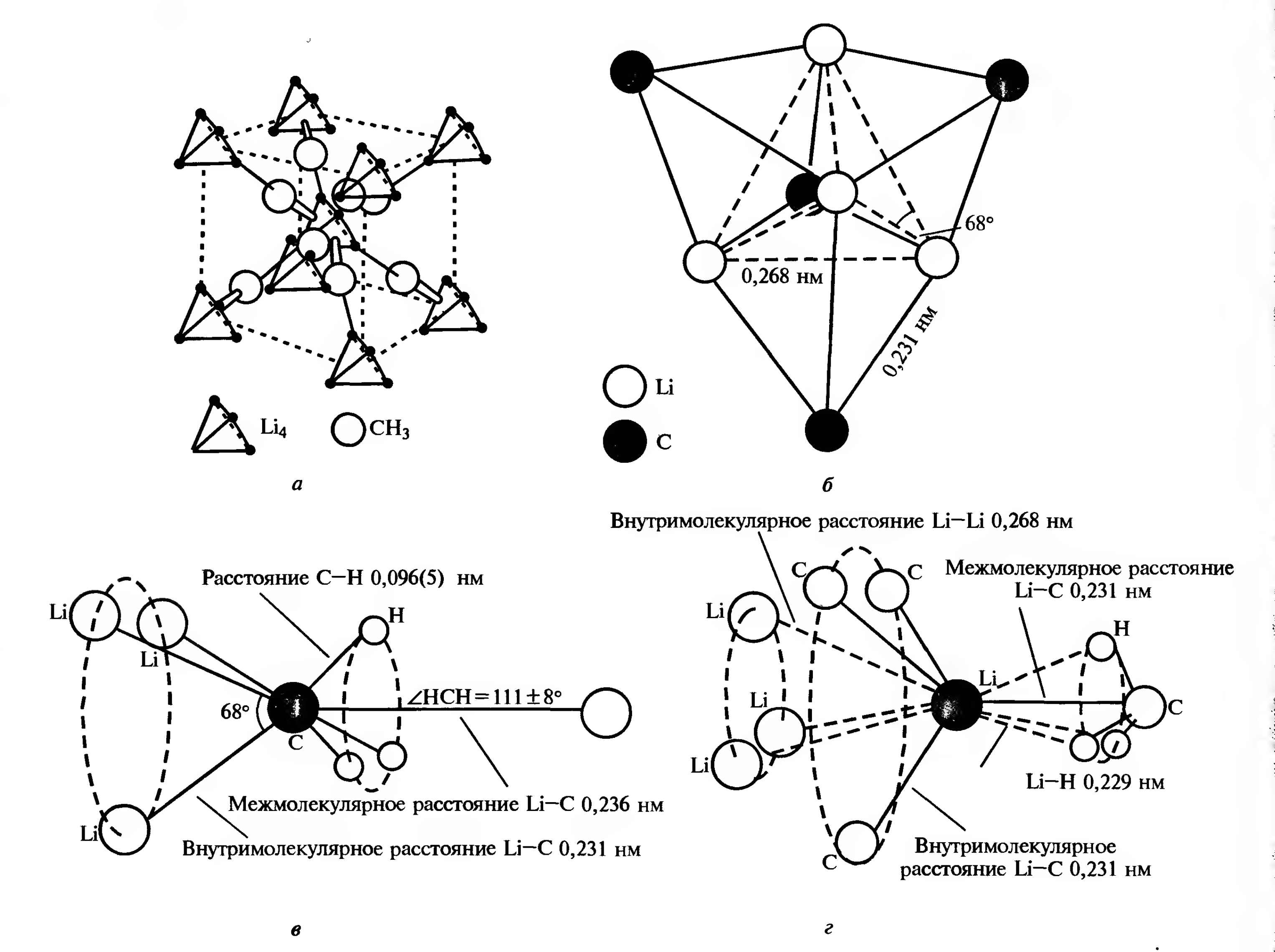


Рис. 4.17. Кристаллическая и молекулярная структура $(LiMe)_4$: *а* — элементарная ячейка метиллития; *б* — остов Li_4C_4 тетрамера, вид приблизительно перпендикулярно одной из осей третьего порядка; *в* — 7-координационное окружение атома углерода; *г* — координационное окружение атома лития (4 + 3 + 3). (Данные из [93], добавлены связи Li–H.)

Например, кристаллический *трет*-бутиллитий является тетрамером, причем структурные единицы $(LiBu^t)_4$ сохраняются в растворе. Напротив, этиллитий, который тетрамерен в твердом состоянии, в растворах в углеводородах присутствует в виде гексамера $(LiEt)_6$. Он, вероятно, содержит октаэдр Li_6, связанный тройными мостиками $-CH_2CH_3$, которые располагаются над шестью гранями из восьми. С ростом атомного номера щелочного металла наблюдается постепенный переход от таких олигомеров к структурам, более типичным для полярных ионных соединений. Так, хотя NaMe тетрамерен, как и LiMe, NaEt обладает слоистой структурой, в которой группы CH_2 имеют тригонально-пирамидальное окружение соседними атомами натрия, а KMe кристаллизуется в структуре типа NiAs (т. 2, с. 35), где каждая метильная группа имеет тригонально-призматическое окружение из атомов калия. Вопрос, до какой степени это соединение можно считать ионным (K^+Me^-), до сих пор остается дискуссионным, однако следует отметить, что ион CH_3^- изоэлектронен молекуле NH_3.

Металлоорганические соединения щелочных металлов (особенно LiMe и $LiBu^t$) являются ценными реактивами; в течение последних 20 лет их все шире используют в промышленном и лабораторном органическом синтезе [86, 94, 95]. Ежегодное производство одного только $LiBu^t$ выросло от нескольких килограммов до 1000 т. Он применяется как катализатор процессов полимеризации, алкилирующий агент и реагент для получения

металлоорганических производных. Многие синтезы подобны реакциям с участием реактивов Гриньяра, однако нередко имеют преимущества, связанные со скоростью реакции, отсутствием усложняющих процесс побочных реакций или удобством работы. Предполагается, что реакции протекают с образованием карбанионов, хотя известны и некоторые свободнорадикальные процессы.

Галогены регенерируют исходный галогеналкан (или арен), а доноры протонов дают соответствующий углеводород:

$$LiR + X_2 \longrightarrow LiX + RX$$

$$LiR + H^+ \longrightarrow Li^+ + RH$$

$$LiR + R'I \longrightarrow LiI + RR'$$

Связи C–C могут образовываться в реакциях с алкилиодидами или, что более удобно, с карбонилами металлов. В последнем случае продуктами являются альдегиды или кетоны. Например, $Ni(CO)_4$ реагирует с LiR с образованием неустойчивого ацилкарбонильного комплекса никеля, который может быть атакован электрофилами, такими как H^+ или R′Br; в результате индуцированного растворителем восстановительного элиминирования получаются альдегиды или кетоны:

$$LiR + [Ni(CO)_4] \xrightarrow{-CO} Li^+[R{-}C({=}O){-}Ni(CO)_3]^-$$

$$\xrightarrow{H^+,\ \text{растворитель}} Li^+ + R{-}C({=}O){-}H + [(\text{раств.})Ni(CO)_3]$$

$$\xrightarrow{R'Br,\ \text{растворитель}} LiBr + R{-}C({=}O){-}R' + [(\text{раств.})Ni(CO)_3]$$

где раств. — растворитель

Таким же образом реагирует и $[Fe(CO)_5]$. Альдегиды и кетоны можно также получить из N,N-дизамещенных амидов, а симметричные кетоны — по реакции с CO:

$$LiR + HCONMe_2 \longrightarrow LiNMe_2 + RCHO$$

$$LiR + R'CONMe_2 \longrightarrow LiNMe_2 + R'COR$$

$$2LiR + 3CO \longrightarrow 2LiCO + R_2CO$$

Термическое разложение LiR приводит к удалению β-водородного атома с образованием олефина и LiH; этот процесс имеет промышленное значение для получения алкенов с двойной связью на конце длинной цепи. Алкены можно также синтезировать из эфиров; в этом случае металлоорганический реагент действует как очень сильное основание (акцептор протона):

$$LiR + \;>C(H){-}C(OR')< \;\longrightarrow LiOR' + RH + \;>C{=}C<$$

Арилпроизводные лития реагируют в неполярных растворителях как типичные карбанионы, давая карбоновые кислоты при взаимодействии с CO_2 и третичные спирты — с ароматическими кетонами:

$$LiAr + CO_2 \longrightarrow ArCO_2Li \xrightarrow{H_2O} LiOH + ArCO_2H$$

$$LiAr + Ar'_2CO \longrightarrow [Ar'_2C(Ar)OLi] \xrightarrow{H_2O} LiOH + Ar'_2C(Ar)OH$$

Литийорганические соединения служат также удобными реагентами в синтезе других металлоорганических соединений путем обмена металл–галоген:

$$3LiR + BCl_3 \longrightarrow 3LiCl + BR_3$$

$$(4-x)LiR + SnCl_4 \longrightarrow (4-x)LiCl + SnCl_xR_{4-x}\ (1 \le x \le 4)$$

$$3LiAr + P(OEt)_3 \longrightarrow 3LiOEt + PAr_3$$

Подобные реакции используются для получения органических производных As, Sb, Bi; Si, Ge и многих других элементов.

Литература

1 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education, Easton, 6th edn., 1956, 910 pp.
2 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., 1995, Vol. 15, pp. 434–463.
3 J.E. Lloyd in R. Thomson (ed.) *Speciality Inorganic Chemicals*, Royal Society of Chemistry, London, 1981, pp. 98–122.
4 W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH, New York, 1989, pp. 215–218.
5 L.F. Haber, *The Chemical Industry during the Nineteenth Century*, Oxford University Press, Oxford, 1958, 292 pp. T.K. Derry, T. I. Williams, *A Short History of Chemical Technology*, Oxford University Press, Oxford, 1960, 782 pp.
6 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., 1983, Vol. 21, pp. 205–223.
7 W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH, New York, 1989, 149 ff., 218 ff.

8 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., 1996, Vol. 19, pp. 1047–1092.
9 P. Crowson, *Minerals Handbook* 1988-89, Stockton Press, New York, 1988, pp. 216–221.
10 См. [7], с. 228–231.
11 C.C. Addison, *The Chemistry of Liquid Alkali Metals*, Wiley, Chichester, 1984, 330 pp.
12 R.J. Moolenaar, Journal of Metals, **16**, 21–24 (1964).
13 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т., пер. с англ. — М.: Мир; т. 1, 2 — 1987, т. 3 — 1988.
14 W.L. Jolly, C.J. Hallada, Liquid ammonia, Chap. 1 in T.C. Waddington (ed.), *Non-aqueous Solvent Systems*, pp. 1–45, Academic Press, London, 1965. J.C. Thompson, The physical properties of metal solutions in non-aqueous solvents, Chap. 6 in J. Lagowski (ed.), *The Chemistry of Non-aqueous Solvents*, Vol. 2, pp. 265–317, Academic Press, New York, 1967. J. Jander (ed.), *Chemistry in Anhydrous Liquid Ammonia*, Wiley, Interscience, New York 1966, 561 pp.
15 A.J. Birch, *Qt. Rev.*, **4**, 69–93 (1950); A.J. Birch, H. Smith, *Qt. Rev.*, **12**, 17–33 (1958).
16 J. Chatt, H.R. Watson, Complexes of zerovalent transition metals with the ditertiary phosphine, $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$, *J. Chem. Soc.*, 2545–2549 (1962).
17 W.A. Hark, O.F. Beumel, Lithium and its compounds, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 7, Pergamon Press, Oxford, 1973. T.P. Whaley, Sodium, potassium, rubidium, caesium, francium, *ibid.*, Chap. 8.
18 N.N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects, Nonstoichiometry*, Butterworths, London, 1968, 194 pp.
19 D.M. Adams, *Inorganic Solids: An Introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry*, Wiley, London, 1974, 336 pp.
20 F.J. Garrick, *Phil. Mag.*, **14**, 914–937 (1932). Полезно повторить некоторые из этих расчетов с использованием более современных значений констант и свойств.
21 C. S.G. Phillips, R.J.P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 5, «The ionic model», pp. 142–187, Oxford University Press, Oxford, 1965.
22 H. Witte, E. Wölfel, *Z. Phys. Chem.*, **3**, 296–329 (1955). J. Krug, H. Witte, E. Wölfel, *ibid.*, **4**, 36–64 (1955). H. Witte, E. Wölfel, *Rev. Mod. Phys.*, **30**, 51–55 (1958).
23 O. Johnson, *Inorg. Chem.*, **12**, 780–785 (1973).
24 N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, 1971, 659 pp.
25 P.B. Ayscough, *Electron Spin Resonance in Chemistry*, pp. 300–301, Methuen, London, 1967. P.W. Atkins, M.C.R. Symons, *The Structure of Inorganic Radicals*, pp. 51–73, Elsevier, Amsterdam, 1967.
26 G.E. Bacon, *Neutron Diffraction*, 3rd edn., Oxford University Press, Oxford, 1975, 636 pp.
27 K. Moock, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, pp. 1676–1678 (1989).
28 S. Sitta, K. Hippler, P. Vogt, H. Sabrowsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **597**, 197–200 (1991).
29 P. A.A. Klusener, L. Brandsma, H.D. Verkruijsse, P.v.R. Schleyer, T. Friedl, R. Pi, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 465 (1986).
30 M. Jansen, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **598/599**, 163–173 (1991).
31 W. Schnick, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **532**, 37–46 (1986).
32 A. Simon, *Naturwiss.* **58**, 622–623 (1971); *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **395**, 301 (1973); *Struct. Bonding*, **36**, 81–127 (1979); *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 159–183 (1988).
33 H. Jacobs, U. Metzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **597**, 97–106 (1991). D. Mootz, H. Rutter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **608**, 123–130 (1992).
34 M.H. Chisholm, S.R. Drake, A.A. Naiini, W.E. Streib, *Polyhedron*, **10**, 337–343 (1991).
35 M. Braun, D. Waldmüller, B. Mayer, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 895–896 (1989).
36 P. A. van der Schaaf, M.P. Hogerheide, D.M. Grove, A.L. Spek, G. van Koten, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1703–1705 (1992).
37 См. [4], с. 149–163; 219–225. См. также *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Vol. 1, 1991, Chlorine, sodium hydroxide, pp. 938–1025. Sodium Carbonate, pp. 1025–1039.
38 P.N. Kapoor, R.C. Mehrotra, *Coord. Chem. Rev.*, **14**, 1–27 (1974).
39 D. Midgley, *Chem. Soc. Revs.*, **4**, 549–568 (1975).
40 N.S. Poonia, A.V. Bajaj, *Chem. Revs.*, **79**, 389–445 (1979).
41 W. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, **24**, 353–451 (1985).
42 C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv Organomet. Chem.*, **27**, 169–278 (1987).
43 J.L. Atwood, T. Fjeldberg, M.F. Lappert, N.T. Luong-Thi, R. Shakir, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1163–1165 (1984).
44 C. Eaborn, P.B. Hitchock, J.D. Smith, A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 827–828 (1983).
45 U.V. Alpen, *J. Solid State Chem.*, **29**, 379–392 (1979) (и ссылки там же).
46 G. Beck, P.B. Hitchock, M.F. Lappert, I.A. MacKinnon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1313–1314 (1989).
47 T. Fjeldberg, P.B. Hitchock, M.F. Lappert, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 822–824 (1984).
48 D. Barr, W. Clegg, R.E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 226–227 (1984).
49 H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, **205**, 291–299 (1981).
50 M.H. Chisholm, S.R. Drake, A.A. Naiini, W.E. Strieb, *Polyhedron*, **10**, 805–810 (1991).
51 W. Weppner, W. Welzel, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* , **25**, 1087–1089 (1986).
52 W.C. Patalinghug, C.R. Whitaker, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **43**, 635–637 (1990).
53 A. Bencini, A. Bianchi, A. Borselli M. Ciampolini, M. Micheloni, N. Nardi, P. Paoli, B. Valtancoli, S. Chimichi, P. Dapporto. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 174–175 (1990).
54 A. Bencini, A. Bianchi, M. Ciampolini, E. Garcia-Espana, P. Dapporto, M. Micheloni, P. Paoli, J.A. Ramirez, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 701–703 (1989).
55 W. Neugebauer, G. A.P. Geiger, A.J. Kos, J.J. Stezowski, P.v.R. Schleyer, *Chem. Ber.*, **118**, 1504–1516 (1985).
56 E.C. Constable, M.J. Doyle, J. Healy, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1262–1264 (1988).
57 E.C. Constable, L.-Y. Chung, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1719–1720 (1986).
58 S.K. Arora, R.B. Bates, W.A. Beavers, R.S. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6271–6272 (1975).
59 M.F. Lappert. A. Singh, L.M. Engelhart, A.H. White, *J. Organomet Chem.*, **262**, 271–278 (1984).
60 J.J. Stezovski, H. Oier, D. Wilhelm, T. Clark, P.v.R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1263–1264 (1985).

61 J.J. Brooks, W. Rhine, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7346–7351 (1972).
62 K. Jonas, D.J. Brauer, C. Krüger, P.J. Roberts, Y.-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 74–81 (1976).
63 D. Bladauski, H. Dietrich, H.-Y. Hecht, D. Rewicki, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **16**, 474–475 (1977).
64 C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495, 7017–7036 (1967). См. также C.J. Pedersen, H.K. Frensdorf, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **11**, 16–25 (1972).
65 C.J. Pedersen, Nobel Lecture, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1021–1027 (1988).
66 J.-M. Lehn, *Struct. Bonding*, **16**, 1–69 (1973).
67 M.R. Truter, *Struct. Bonding*, **16**, 71–111 (1973).
68 W. Simon, W.E. Morf, P.Ch. Meier, *Struct. Bonding*, **16**, 113–160 (1973).
69 D.J. Cram, Nobel Lecture, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1009–1020 (1988). См. также F. Vögtle (ed.) *Host Guest Complex Chemistry, I, II, III*, Springer-Verlag, *Topics in Current Chemistry*, **98**, 1–197 (1981); **101**, 1–203 (1982); **121**, 1–224 (1984).
70 R.M. Izatt, D.J. Eatough, J.J. Christensen, *Struct. Bonding*, **16**, 161–189 (1973).
71 M.-J: Lehn, Nobel Lecture, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 89–112 (1988).
72 W.P. Weber, G.W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Vol. 4 of *Reactivity and Structure*, Springer-Verlag, 1977, 250 pp. C.M. Starks, C. Liotta, *Phase Transfer Catalysis*, Academic Press, New York, 1978, 365 pp. F. Montanari, D. Landini, F. Rolla, *Topics in Current Chemistry*, **101**, 149–201 (1982). E.V. Dehmlow, S.S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis* (2nd edn.), VCH Publishers, London 1983, 386 pp. T.G. Southern, *Polyhedron*, **8**, 407–413 (1989).
73 N. Korber, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1654–1655 (1990).
74 J.L. Dye, J.M. Cerase, M.T. Lok, B.L. Barnett, F.J. Tehan, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 608–609, 7203–7208 (1974). J.L. Dye, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 587–598 (1979).
75 J.L. Dye, *Prog. Inorg. Chem.*, **32**, 327–441 (1984); J.L. Dye, R.-H. Huang, *Chem. in Britain*, March, 239–244 (1990).
76 F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **13**, 814–815 (1974).
77 J. Fischer, L. Richard, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3050–3052 (1976).
78 R.E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.*, **20**, 167–209 (1991).
79 K. Gregory, P.v.R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.*, **37**, 47–142 (1991).
80 D. Barr, W. Clegg, R.E. Mulvey, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 295–297 (1986).
81 D.R. Armstrong, R.E. Mulvey, G.T. Walker, D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, D. Reed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 617–628 (1988).
82 M.F. Lappert, M.J. Slade, A. Singh, J.L. Atwood, R.D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 302–303 (1983).
83 D.R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, R.E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 869–870 (1986). D.R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S.M. Hodgson, R.E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D.S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4719–4727 (1989).
84 G.E. Coates, M.L.H. Green, K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 1, *The Main Group Elements*, 3rd Edn., Chap. 1, The alkali metals, pp. 1–70, Methuen, London, 1967.
85 G. Wilkinson, F. G.A. Stone, E.W. Abel (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982. Vol. 1, Chap. 2. J.L. Wardell, Alkali Metals, pp. 43–120.
86 B.J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, New York, 1988, 189 pp.
87 R. West, P.A. Carney, 1.C. Mineo, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3788–3789 (1965).
88 A. Streitwieser, J.E. Williams, S. Alexandratos, J.M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4778–4784 (1976). A. Streitwieser, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 353–357 (1984).
89 E.D. Jemmis, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2848–2856 (1979). P. v. R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.*, **55**, 355–362 (1983); **56**, 151–162 (1984).
90 G.D. Graham, D.S. Marynick, W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4572–4578 (1980).
91 D. Barr, R. Snaith, R.E. Mulvey, P.G. Perkins, *Polyhedron*, **7**, 2119–2128 (1988).
92 D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1624–1654 (1988).
93 K. Wade, *Electron deficient Compounds*, Nelson, London, 1971, 203 pp.
94 B.J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1976, 337 pp.
95 K. Smith, Lithiation and organic synthesis, *Chem. in Br.*, **18(1)**, 29–32 (1982).

			1 H	2 He													
3 Li	**4 Be**											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	**12 Mg**											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	**20 Ca**	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	**38 Sr**	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	**56 Ba**	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	**88 Ra**	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

5 Бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий

5.1. Введение

Элементы 2-й группы, включая щелочноземельные металлы, демонстрируют такие же закономерности в изменении свойств, как и щелочные металлы[1]. Описание этих элементов не требует дополнительных новых концепций, в то же время основные понятия и принципиальные обобщения, введенные в предыдущей главе, станут яснее, нагляднее и получат новые подтверждения. Действительно, между этими двумя группами элементов много общего, что и будет показано в данной главе.

Открытие бериллия в 1798 г. произошло в результате следующих событий [1]. Минералог Р. Гаюи отметил замечательное сходство внешнего вида кристаллов, твердости и плотности берилла из Лиможа и изумруда из Перу и предложил Н. Воклену проанализировать их, чтобы узнать, не идентичны ли они химически[2]. В результате Воклен показал, что оба минерала содержат не только оксиды алюминия и кремния, что было известно и раньше, но также и новую «землю», которая очень напоминала оксид алюминия, но не давала квасцов и не растворялась в избытке KOH (возможно, потому, что была предварительно прокалена) и имела сладкий, а не вяжущий, вкус. В настоящее время известно, что соединения бериллия очень ядовиты, особенно в виде пыли и дыма [2]. Ядовитые свойства, по-видимому, связаны со способностью Be(II) замещать Mg(II) в магнийсодержащих ферментах благодаря более сильной способности к координации.

Было обнаружено, что и берилл, и изумруд имеют состав $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Они различаются лишь тем, что изумруд содержит еще около 2% хрома, придающего ему зеленый цвет. Эквивалентная масса бериллия равна ~4,7 г · моль$^{-1}$, однако сходство (диагональное сходство) между бериллием и алюминием привело к существенному заблуждению относительно валентности и атомной массы бериллия (2 · 4,7 или 3 · 4,7). Эта проблема так и не была решена до тех пор, пока через 70 лет Менделеев не установил, что для трехвалентного элемента с атомной массой 14 в его периодической таблице нет места рядом с азотом, в то время как двухвалентный элемент с атомной массой 9 удачно размещается между литием и бором. Металлический бериллий был впервые получен Ф. Вёлером в 1828 г. (в этом же году он осуществил знаменитый синтез мочевины из NH_4CNO). Он предложил его название по имени минерала (латинское *beryllus* от греческого βηρυλλος). Независимо от Вёлера в том же году металлический бериллий был выделен А. Бюсси тем же методом — восстановлением $BeCl_2$ металлическим калием. Электролитическое получение было впервые осуществлено П. Лебо в 1898 г., а первый промышленный процесс (электролиз расплавленной смеси BeF_2 и BaF_2) был разработан А. Стоком и X. Гольдшмидтом в 1932 г. Можно отметить параллель с развитием технологии лития (с. 74–76).

Соединения магния и кальция, так же как соединения их соседей из 1-й группы натрия и калия, известны с глубокой древности, хотя об их

---

[1] Авторы употребляют термин «щелочноземельные металлы» по отношению ко всем элементам 2-й группы, однако обычно бериллий и магний в их число не включают. — *Прим. перев.*

[2] Подобные наблюдения были сделаны (с менее значимыми последствиями) за 2000 лет до этого Плинием Старшим, когда он написал: «Берилл, если подумать, имеет ту же природу, что и смарагд (изумруд), или по крайней мере очень похожую». (*Естественная история*, книга 37).

природе ничего не знали до XVII в. Магнезитом (от греческого Μαγνησία λιθος) называли мягкий белый мылкий минерал (он же мыльный камень или тальк), который находили в районе Магнезии в Фессалии, а название кальций происходит от латинского *calx*, *calcis* — известь. Римляне использовали строительный раствор из песка и извести (полученной при нагревании известняка $CaCO_3$), потому что он был более устойчив во влажном климате Италии, чем египетские строительные растворы, основанные на частично обезвоженном гипсе $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Последние использовались, в частности, при строительстве Великой пирамиды в Гизе, и вся штукатурка в гробнице Тутанхамона на основе гипса. Названия самих элементов были придуманы Г. Дэви в 1808 г., когда он выделил магний и кальций (а также стронций и барий) электролитическим методом вслед за Й. Берцелиусом и М. Понтином. Влажную «землю» (оксид) смешивали с одной третью (по массе) HgO на платиновой пластине, которая служила анодом. Катодом была платиновая проволока, погруженная в жидкую ртуть. В результате электролиза получалась амальгама нужного металла, который можно было выделить, удалив ртуть.

В 1790 г. А. Крофорд установил, что минерал, найденный в 1787 г. в свинцовом руднике около Стронциана (Шотландия), является соединением нового элемента. Этот факт был подтвержден на следующий год Т. Хоупом. Он четко идентифицировал соединения бария, стронция и кальция, используя помимо других методов характерную окраску пламени: желто-зеленая для бария, ярко-красная для стронция и оранжево-красная для кальция. Барийсодержащие минералы были известны с XVII в., однако сложный процесс установления родства между ними был завершен в независимых работах К. Шееле и Ю. Гана лишь между 1774 и 1779 гг. Было обнаружено, что тяжелый шпат — это $BaSO_4$ (барит, от греческого βαρύς — тяжелый), а новая «земля» Шееле — оксид бария BaO, из которого в 1808 г. Дэви выделил барий.

Радий, последний элемент группы, был получен в следовых количествах в виде хлорида П. и М. Кюри в 1898 г. в результате исторического процесса переработки тонн урановой смолки. Он был назван М. Кюри в честь его радиоактивности; термин «радиоактивность» был введен ею же (латинское *radius* — луч). Сам элемент был выделен электролитически через амальгаму М. Кюри и А. Дебьерном в 1910 г. Его соединения можно обнаружить по карминово-красному цвету пламени.

5.2. Элементы

5.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Бериллий, как и соседние с ним литий и бор, относительно мало распространен в земной коре. Его содержание составляет около $2 \cdot 10^{-4}\%$, что близко к содержанию олова ($2{,}1 \cdot 10^{-4}\%$), европия ($2{,}1 \cdot 10^{-4}\%$) и мышьяка ($1{,}8 \cdot 10^{-4}\%$). Однако элемент легко доступен, так как входит в состав поверхностных залежей берилла в пегматитовых породах (которые последними закристаллизовались в гранитных куполах). Имеются сообщения о кристаллах с длиной ребра до 1 м и массой до 60 т. Мировые запасы промышленных месторождений содержат около 4 млн т бериллия. В 1985–86 гг. было добыто (в пересчете на бериллий) в США — 223 т, в СССР — 76 т и в Бразилии — 37 т руды, что в сумме составляет 98% мирового производства. Напротив, источники магния практически безграничны. Его содержание в морской воде составляет 0,13%, причем электролитическое выделение на нынешнем уровне в течение миллиона лет снизит эту величину лишь до 0,12%.

Магний, как и его более тяжелые аналоги кальций, стронций и барий, существует в кристаллических горных породах в основном в виде нерастворимых карбонатов или сульфатов, а также (в менее доступной форме) в виде силикатов. Оценка его общего содержания существенно зависит от используемой геохимической модели, в частности от весовых отношений вулканических и осадочных горных пород. Получаемые значения лежат в интервале от 2 до 13,3% [3]. Наиболее приемлема, по-видимому, величина 2,76%, которая ставит магний на шестое место по распространенности — после кальция (4,66%), но перед натрием (2,27%) и калием (1,84%). Большие области суши, такие как Доломитовы Альпы в Италии, состоят преимущественно из известнякового минерала доломита $[MgCa(CO_3)_2]$. Встречаются и значительные отложения магнезита ($MgCO_3$), эпсомита ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) и других эвапоритов типа карналлита ($K_2MgCl_4 \cdot 6H_2O$) и лангбейнита $[K_2Mg_2(SO_4)_3]$. Силикаты представлены обычным базальтовым минералом оливином $[(Mg,Fe)_2SiO_4]$, мыльным камнем (тальком) $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$, асбестом (хризотилом) $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$ и слюдой. Шпинель ($MgAl_2O_4$) является метаморфным минералом и драгоценным камнем. Следует также помнить, что зеленые листья растений, хотя и не

являются промышленным источником магния, содержат хлорофиллы, которые представляют собой магнийсодержащие порфириновые комплексы, участвующие в фотосинтезе.

Кальций, как сказано выше, — пятый по распространенности элемент земной коры и третий по распространенности металл (после алюминия и железа). Во многих местах на поверхности Земли имеются значительные осадочные отложения $CaCO_3$, которые представляют собой окаменелые останки древних морских организмов. Залежи содержат минералы двух основных типов: ромбоэдрический кальцит, который встречается чаще всего, и ромбический арагонит, который иногда образуется в морях умеренного пояса. К минералам первого типа относятся сам кальцит, доломит, мрамор, мел и исландский шпат. Громадные пласты $CaCO_3$ в виде арагонита образуют Багамские о-ва, о-ва Флорида-Кис и бассейн Красного моря. Кораллы, морские раковины и жемчуг также в основном состоят из $CaCO_3$. Другие важные минералы — гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), ангидрит ($CaSO_4$), флюорит (CaF_2) и апатит [$Ca_5(PO_4)_3F$].

Стронций (0,0384%) и барий (0,039%) занимают соответственно пятнадцатое и четырнадцатое места по распространенности и находятся между серой (0,034%) и фтором (0,0544%). Наиболее важный минерал стронция — целестин ($SrSO_4$); добывают также стронцианит ($SrCO_3$). Крупнейшие производители — Мексика, Испания, Турция и Великобритания. Мировая добыча этих двух минералов в 1985 г. составила 10^5 т. Главные области применения соединений стронция, особенно $SrCO_3$, — производство специальных стекол для цветных телевизоров и компьютерных мониторов (53%), пиротехнических устройств (14%) и магнитных материалов (11%). Карбонат и сульфат стронция являются критическим сырьем для США, полностью зависящих от импортеров. Сульфат (барит) — наиболее важный минерал бария. Его добывают в промышленных масштабах более чем в 40 странах по всему миру. Производство в 1985 г. составило 6,0 млн т, из которых 44% добыто в США. Главное применение (92%) $BaSO_4$ находит в виде тяжелой густой суспензии при бурении скважин. На долю реактивов бария приходится лишь 7%.

Радий встречается только вместе с ураном (см. гл. 31). Соотношение $^{226}Ra : U$ составляет около 1 мг на 3 кг, что дает общее содержание радия $\sim 10^{-10}$%. Урановые руды содержат около нескольких десятых долей процента урана, так что для получения 1 мг радия надо переработать около 10 т руды. Общее содержание радия по всему миру составляет несколько килограммов. В терапии опухолей он постепенно был вытеснен другими изотопами, и годовое производство соединений чистого радия, вероятно, составляет сейчас лишь около 100 г. Главные поставщики — Бельгия, Канада, Великобритания, а также бывшие Чехословакия и Советский Союз. Период полураспада ^{226}Ra (α-излучатель) 1600 лет, причем три из каждых 10^{11} распадов сопровождаются выделением ^{14}C ($^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{212}_{82}Pb + ^{14}_{6}C$). Эта чрезвычайно редкая форма радиоактивности была открыта в 1984 г. для редкого природного изотопа радия ^{223}Ra, который в 1 из 10^9 случаев распадается с образованием не α-частицы, а ^{14}C [4].

5.2.2. Производство и применение металлов [5]

Бериллий выделяют из берилла нагреванием минерала с Na_2SiF_6 при 700–750 °C, выщелачиванием растворимого фторида водой и последующим осаждением $Be(OH)_2$ при pH $\sim$12. Металл обычно получают из BeF_2 (с. 118) действием магния при температуре около 1300 °C или электролизом расплавленных смесей $BeCl_2$ и хлоридов щелочных металлов. Бериллий относится к самым легким известным металлам и имеет среди них одну из самых высоких температур плавления. Его модуль упругости на треть выше, чем у стали. Важнейшее применение бериллий находит в высокопрочных сплавах меди и никеля (см. дополнение 5.1).

Магний производится в больших количествах (400 тыс. т в 1985 г.) электролизом или восстановлением кремнием (силикотермия). Главные производители — США (43%), бывший Советский Союз (26%) и Норвегия (17%). Для электролитического процесса используется или расплавленный безводный $MgCl_2$ при 750 °C, или частично гидратированный $MgCl_2$ из морской воды при несколько более низкой температуре. В силикотермическом процессе используется прокаленный доломит и ферросилиций при пониженном давлении и температуре 1150 °C:

$$2(MgO \cdot CaO) + FeSi \longrightarrow 2Mg + Ca_2SiO_4 + Fe$$

Магний — самый легкий конструкционный материал, используемый в промышленных масштабах, его плотность составляет менее двух третей от плотности алюминия (см. дополнение 5.2).

Щелочноземельные металлы кальций, стронций и барий производятся в значительно меньших ко-

Дополнение 5.1. Применение металлического бериллия и его сплавов

Способность бериллия увеличивать твердость меди была открыта М. Корсоном в 1926 г. В настоящее время известно, что ~2% бериллия в шесть раз увеличивают прочность меди. Кроме того, сплавы (которые также обычно содержат 0,25% кобальта) имеют высокую электропроводность, высокую прочность, необыкновенное сопротивление износу и не склонны к неупругому поведению (гистерезис, демпфирование и т.д.). Они немагнитны, устойчивы к коррозии и находят многочисленные области применения в важнейших движущихся частях двигателей самолетов, как основные компоненты в точных инструментах, управляющих реле и электронике. Они не искрят и потому широко применяются для изготовления ручного инструмента в нефтяной промышленности. Никелевый сплав, содержащий 2% бериллия, используется также для высокотемпературных пружин, зажимов, воздуходувных мехов и электрических контактов. Другое важное применение бериллия связано с ядерными реакторами, так как он является одним из наиболее эффективных замедлителей и отражателей нейтронов. Небольшое по объему, но важное применение бериллий находит в качестве материала для окошек в рентгеновских трубках. Он пропускает рентгеновские лучи в 17 раз лучше, чем алюминий, и в 8 раз лучше, чем линдемановское стекло. Смесь соединений радия и бериллия долгое время использовалась как удобный лабораторный источник нейтронов и в свое время привела к открытию нейтрона Дж. Чедвиком в 1932 г.: $^{9}Be(\alpha, n)^{12}C$.

личествах, чем магний. Кальций получают электролизом расплавленного $CaCl_2$ (побочный продукт в процессе Сольве (с. 77) или продукт реакции между HCl и $CaCO_3$). Он менее реакционноспособен, чем стронций и барий, так как на воздухе покрывается защитной оксидно-нитридной пленкой, что позволяет обрабатывать его на токарном станке или с помощью других стандартных методов обработки металлов. Кальций используется главным образом как легирующий агент (повышает прочность алюминиевых подшипников), для контроля за содержанием углерода в чугуне и для удаления висмута из свинца. Химически он используется для очистки стали (удаляет O, S и P), как геттер (газопоглотитель) для кислорода и азота, для удаления N_2 из аргона и как восстановитель при производстве других металлов, таких как хром, цирконий, торий и уран. Кальций также непосредственно реагирует с H_2 с образованием CaH_2, который служит удобным источником H_2. Мировое производство металла — около 2500 т в год, из которых более 50% приходится на долю США.

Металлические стронций и барий лучше всего получать высокотемпературным восстановлением их оксидов алюминием в откачанной реторте или электролизом небольших порций расплавленных хлоридов. Они имеют ограниченное применение в качестве геттеров. Сплавы Ni–Ba благодаря высокой эмиссионной способности используются в виде проволоки в свечах зажигания. Годовое мировое производство металлического бария составляет около 20–30 т.

5.2.3. Атомные и физические свойства

В табл. 5.1. приведены некоторые атомные свойства элементов 2-й группы. Сравнение с данными

Дополнение 5.2. Металлический магний и его сплавы

Принципиальное преимущество магния как конструкционного металла — малая плотность ($1{,}7\ г \cdot см^{-3}$, ср. с $2{,}70\ г \cdot см^{-3}$ для алюминия и $7{,}80\ г \cdot см^{-3}$ для стали). При той же прочности лучшие сплавы магния весят вчетверо меньше стали, а лучшие сплавы алюминия — втрое меньше стали. Кроме того, магний прекрасно обрабатывается и может быть отлит и подвергнут обработке любыми стандартными металлургическими методами (прокатка, штамповка, волочение, ковка, сварка, пайка или клепка). Поэтому его применяют главным образом в качестве легкого конструкционного металла (не только в авиации, но и для багажного, фотографического и оптического оборудования и т.д.). Его также используют для катодной защиты других металлов от коррозии, как поглотитель кислорода и восстановитель при производстве бериллия, титана, циркония, гафния и урана. Мировое производство приближается к 400 тыс. т в год.

Магниевые сплавы обычно содержат более 90% магния, а также 2–9% алюминия, 1–3% цинка и 0,2–1% марганца. Устойчивость к высокой температуре (до 450 °C) заметно улучшается при сплавлении с редкоземельными металлами (например, Pr/Nd) или торием. Эти сплавы можно использовать для корпусов автомобильных двигателей, а также фюзеляжей и шасси самолетов. Другие области применения — легкие ступени, мостки в доках, грузовые платформы, гравитационные транспортеры и экскаваторы.

До 5% магния добавляют в промышленный алюминий для улучшения его механических свойств, свариваемости и устойчивости к коррозии.

Более подробную информацию можно найти в [*Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., 1995, Vol. 15, pp. 622–674].

Таблица 5.1. Атомные свойства элементов 2-й группы

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Атомный номер	4	12	20	38	56	88
Число природных изотопов	1	3	6	4	7	4[а)]
Атомная масса	9,012182(3)	24,3050(6)	40,078(4)	87,62(1)	137,327(7)	(226,0254)[б)]
Электронная конфигурация	$[He]2s^2$	$[Ne]3s^2$	$[Ar]4s^2$	$[Kr]5s^2$	$[Xe]6s^2$	$[Rn]7s^2$
Энергии ионизации, кДж · моль$^{-1}$	899,4 1757,1	737,7 1450,7	589,8 1145,4	549,5 1064,2	502,9 965,2	509,3 979,0
Металлический радиус, нм	0,112	0,160	0,197	0,215	0,222	—
Ионный радиус (КЧ 6), нм	(0,027)[в)]	0,072	0,100	0,118	0,135	0,148
E° для $M^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow M(тв)$, В	−1,97	−2,356	−2,84	−2,89	−2,92	−2,916

[а)] Все изотопы радиоактивны. Наибольший период полураспада 1600 лет у радия-226.
[б)] Значение относится к наиболее долгоживущему изотопу.
[в)] КЧ 4.

для элементов 1-й группы (табл. 4.1, с. 80) показывает существенное увеличение энергий ионизации. Это связано с меньшими размерами атомов и ростом заряда ядра, что особенно заметно для бериллия. В действительности «ионный радиус» бериллия — это чисто условное число, так как не известно ни одно соединение, в котором некоординированный атом бериллия имел бы заряд +2. В водных растворах потенциал восстановления бериллия намного ниже по абсолютной величине, чем у его аналогов, что вновь показывает его меньшую электроположительность. Напротив, кальций, стронций, барий и радий имеют потенциалы восстановления, почти совпадающие со значениями для тяжелых щелочных металлов. Магний занимает промежуточное положение.

Бериллий и магний — серебристо-белые металлы, в то время как кальций, стронций и барий — бледно-желтые (как редкоземельные металлы европий и иттербий), хотя их окраска менее интенсивная, чем у цезия (с. 80). Все металлы 2-й группы блестящие и сравнительно мягкие, а при сравнении их физических свойств (табл. 5.2) со свойствами металлов 1-й группы видно, что элементы 2-й группы имеют существенно более высокие температуры плавления и кипения, плотности и энтальпии плавления и испарения. Это объясняется размерами атомов (что уже упоминалось выше) и тем обстоятельством, что для связывания каждый атом использует два валентных электрона. Бериллий плавится при температуре на 1100 °С выше, чем литий, и почти в 3,5 раза тяжелее последнего; энтальпия плавления бериллия более чем в пять раз превышает аналогичную величину для лития. Бериллий напоминает алюминий по устойчивости во влажном воздухе благодаря образованию защитного оксидного слоя. Тщательно отполированные образцы неограниченно долго сохраняют свой блеск. Магний тоже устойчив к окислению, однако более тяжелые металлы быстро тускнеют. Бериллий, а также магний и высокотемпературная форма кальция (выше 450 °С) кристаллизуются с образованием гексагональной плотнейшей упаковки, что приводит к анизотропии их свойств. У стронция гранецентрированная кубическая решетка, а барий и радий имеют объемно-центрированную кубическую решетку, как щелочные металлы.

Таблица 5.2. Физические свойства металлов 2-й группы

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Т. пл., °С	1289	650	842	769	729	700
Т. кип., °С	2472	1090	1494	1382	1805	(1700)
Плотность (20 °С), г · см$^{-3}$	1,848	1,738	1,55	2,63	3,59	5,5
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	15	8,9	8,6	8,2	7,8	(8,5)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	309	127,4	155	158	136	(113)
$\Delta H_{обр}$ (одноатомный газ), кДж · моль$^{-1}$	324	146	178	164	178	—
Удельное электрическое сопротивление (25 °С), мкОм · см	3,70	4,48	3,42	13,4	34,0	(100)

5.2.4. Химические свойства

Металлический бериллий относительно малореакционноспособен при комнатной температуре, во всяком случае в компактном виде. Он не реагирует с водой и водяным паром даже при температуре красного каления и не окисляется воздухом до 600 °C, хотя порошок бериллия горит ярким пламенем при поджигании и превращается в BeO и Be_3N_2. Галогены (X_2) реагируют выше 600 °C с образованием BeX_2, а халькогены (S, Se, Te) требуют еще более высокой температуры для получения BeS и т.д. Аммиак реагируют выше 1200 °C с образованием Be_3N_2, а углерод дает Be_2C при 1700 °C. В отличие от других металлов 2-й группы бериллий с водородом непосредственно не реагирует, и BeH_2 получают косвенным путем (с. 117). Холодная концентрированная HNO_3 пассивирует бериллий, однако металл легко растворяется в разбавленных водных растворах кислот (HCl, H_2SO_4, HNO_3) с выделением водорода[3]. Бериллий можно легко отличить от других металлов 2-й группы по реакции с водными растворами щелочей (NaOH, KOH) с выделением водорода. Он также быстро растворяется в водном растворе NH_4HF_2 (как и $Be(OH)_2$). Эта реакция имеет технологическое значение для получения безводного BeF_2 и очистки бериллия:

$$2NH_4HF_2(aq) + Be(тв) \longrightarrow (NH_4)BeF_4 + H_2(г)$$

$$(NH_4)BeF_4(тв) \xrightarrow{280\,°C} BeF_2(тв) + 2NH_4F(сублим.)$$

Магний более электроположителен, чем амфотерный бериллий, и более активно реагирует с большинством неметаллов. Он воспламеняется в присутствии галогенов (особенно влажных), образуя MgX_2, и горит ослепительно-ярким пламенем на воздухе, превращаясь в MgO и Mg_3N_2. Он также непосредственно реагирует с другими элементами 15-й и 16-й групп (а также 14-й группы) при нагревании и даже образует с водородом MgH_2 при 150 °C и 200 атм. При действии водяного пара получаются MgO (или $Mg(OH)_2$) и H_2, а аммиак реагирует с магнием при повышенной температуре с образованием Mg_3N_2. Взаимодействие метанола с магнием при 200 °C приводит к $Mg(OMe)_2$, а этанол (активированный следовыми количествами иода) реагирует подобным образом уже при комнатной температуре. Алкил- и арилгалогениды взаимодействуют с магнием с образованием реактивов Гриньяра RMgX (с. 132–135).

Щелочноземельные металлы кальций, стронций, барий (и радий) реагируют с неметаллами еще более активно. Можно еще раз отметить образование нитридов M_3N_2. Продукты реакций похожи на аналогичные соединения бериллия и магния, хотя гидриды более устойчивы (с. 70), а карбиды менее устойчивы. Имеется также склонность (отмеченная ранее для щелочных металлов, с. 88) к образованию помимо оксидов MO пероксидов, устойчивость которых возрастает от Ca к Ba. Кальций, стронций и барий растворяются в жидком аммиаке с образованием темно-синих растворов, из которых при выпаривании можно получить блестящие аммиакаты медного цвета $M(NH_3)_6$. Эти аммиакаты постепенно разлагаются до соответствующих амидов, особенно в присутствии катализаторов:

$$[M(NH_3)_6](тв) \longrightarrow M(NH_2)_2(тв) + 4NH_3(г) + H_2(г)$$

По этим свойствам, как и многим другим, тяжелые щелочноземельные металлы напоминают щелочные металлы, а не магний (который во многом подобен цинку) или бериллий (который похож на алюминий).

5.3. Соединения

5.3.1. Введение

Преобладающая степень окисления (+2) для элементов 2-й группы обусловлена их электронной конфигурацией, энергиями ионизации и размерами атомов (см. табл. 5.1). Дальнейшей ионизации с образованием простых солей состава MX_3 препятствует величина требуемой энергии. Третья энергия ионизации составляет 14849 кДж · моль$^{-1}$ для бериллия, 7733 кДж · моль$^{-1}$ для магния и 4912 кДж · моль$^{-1}$ для кальция. Даже для радия она оценивается в 3281 кДж · моль$^{-1}$. Эта энергия слишком высока, чтобы ее можно было компенсировать образованием дополнительных связей, даже если они будут преимущественно ковалентными. Причины отсутствия соединений этих элементов в степени окисления +1 менее очевидны. Первые энергии ионизации для кальция, стронция, бария и радия примерно такие же, как для

[3] В реакциях металлов с разбавленной азотной кислотой обычно выделяется не водород, а продукты восстановления азота(V). — *Прим. перев.*

лития (с. 80), однако больший размер гипотетических однозарядных ионов по сравнению с ионом лития несколько снизит энергию решетки. Сделав правдоподобные допущения относительно ионных радиусов и структуры, можно оценить энтальпию образования таких соединений. По прогнозам они должны быть устойчивыми по отношению к составляющим их элементам. Причиной того, что они не существуют, является гораздо более высокое значение энтальпии образования привычных соединений MX_2, что неминуемо приведет к быстрому и полному диспропорционированию. Например, стандартная энтальпия образования гипотетического кристаллического MgCl с кристаллической решеткой типа NaCl составляет около –125 кДж · моль$^{-1}$, что существенно больше, чем для многих известных устойчивых соединений и практически совпадает с экспериментальным значением для AgCl ($\Delta H^\circ_{обр} = -127$ кДж · моль$^{-1}$). Однако соответствующее (экспериментальное) значение $\Delta H^\circ_{обр}(MgCl_2)$ равно –642 кДж · моль$^{-1}$, отсюда энтальпия реакции диспропорционирования равна –196 кДж · моль$^{-1}$:

$$Mg(кр) + Cl_2(г) = MgCl_2(кр);$$

$$\Delta H^\circ_{обр} = -642 \text{ кДж/(моль } MgCl_2)$$

$$2Mg(кр) + Cl_2(г) = 2MgCl(кр);$$

$$\Delta H^\circ_{обр} = -250 \text{ кДж/(2 моль } MgCl)$$

$$2MgCl(кр) = Mg(кр) + MgCl_2(кр);$$

$$\Delta H^\circ_{диспр} = -392 \text{ кДж/(2 моль } MgCl)$$

Ясно, что если будет найден путь синтеза, который затруднит диспропорционирование, такие соединения возможно получить. Хотя соединения элементов 2-й группы в степени окисления +1 до сих пор не были получены, имеются некоторые доказательства образование частиц Mg^I при электролизе на магниевых электродах. Так, при электролизе NaCl на аноде выделяется H_2, а количество магния, потерянное анодом, соответствует степени окисления +1,3. Аналогично при электролизе водного раствора Na_2SO_4 количество выделившегося H_2 соответствует окислению воды ионами магния, имеющими среднюю степень окисления +1,4:

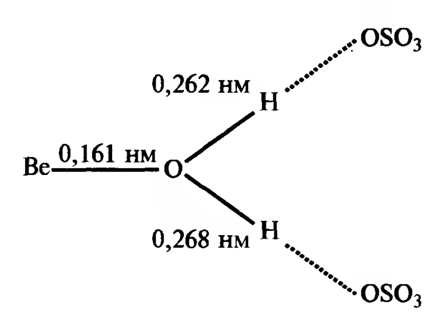
$$Mg^{1,4+}(aq) + 0{,}6H_2O \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 0{,}6OH^-(aq) + 0{,}3H_2(г)$$

На основании анализа модели ионной связи (с. 84–86) можно ожидать, что соединения элементов 2-й группы должны еще сильнее отклоняться от соответствия простой модели, чем соединения щелочных металлов. Заряд M^{2+} выше, а радиус соответствующего иона меньше, что вызывает большее искажение окружающих анионов. Это отражается в уменьшении термической устойчивости солей оксокислот, таких как нитраты, карбонаты и сульфаты. Например, температура, при которой достигается давление CO_2, равное 1 атм, составляет 250 °C для $BeCO_3$, 540 °C для $MgCO_3$, 900 °C для $CaCO_3$, 1289 °C для $SrCO_3$, 1360 °C для $BaCO_3$. Наибольшую склонность к образованию ковалентных связей проявляет бериллий. Этот элемент не образует соединений с преимущественно ионными связями. По тем же причинам бериллий (и в меньшей степени магний) образуют многочисленные устойчивые координационные соединения. Для них известны также металлоорганические соединения, в которых часто образуются многоцентровые связи, подобные найденным в аналогичных соединениях лития и бора.

Многие соединения элементов 2-й группы менее растворимы в воде, чем соединения их соседей из 1-й группы. Это особенно заметно для фторидов, карбонатов и сульфатов тяжелых элементов и связано с более высокими энергиями решетки. Различия в растворимости оказывают глубокое воздействие на минерализацию этих элементов (как отмечено на с. 111). Высокая растворимость BeF_2 (примерно в 20 000 раз выше, чем у CaF_2) предположительно связана с очень высокой энтальпией сольватации иона бериллия с образованием $[Be(H_2O)_4]^{2+}$.

Вследствие малого размера атома бериллий почти всегда имеет координационное число 4. Это важно для аналитической химии, поскольку приводит к тому, что лиганд edta, образующий прочные комплексы с магнием, кальцием (и алюминием), не хелатирует бериллий в заметной степени. Оксид бериллия BeO имеет структуру вюрцита (ZnS, т. 2, с. 531), в то время как другие халькогениды бериллия кристаллизуются в структурном типе сфалерита. Фторид BeF_2 имеет структуру кристобалита (SiO_2, с. 323) и очень низкую электропроводность в расплавленном состоянии. Соединения Be_2C и Be_2B имеют протяженные решетки типа антифлюорита; КЧ бериллия равно 4, а КЧ углерода или бора — 8. Ортосиликат Be_2SiO_4 имеет структуру фенакита (с. 327), в которой атомы бериллия и кремния имеют тетраэдрическую координацию; такое же строение у Li_2BeF_4. Соединение $[Be(H_2O)_4]SO_4$ содержит тетраэдрические ак-

вакатионы, связанные водородными связями с окружающими сульфатными группами таким образом, что длина связи Be–O составляет 0,161 нм, а расстояния в O–H···O равны 0,262 и 0,268 нм.



Дополнительные примеры тетраэдрической координации бериллия приведены в следующих разделах. Другие конфигурации, включая линейную (КЧ 2) координацию (например, $BeBu^t_2$) или тригональную координацию [например, циклический $(MeBeNMe_2)_2$], встречаются реже. В большинстве соединений, которые могли бы иметь такую координацию ($BeMe_2$, $CsBeF_3$ и т.д.), КЧ бериллия повышается до 4 за счет полимеризации. Однако K_2BeO_2 [6], Y_2BeO_4 [7] и еще одна или две более сложные структуры [8] действительно содержат тригональные плоские фрагменты $\{BeO_3\}$ с длиной связи Be–O ~0,155 нм, т.е. примерно на 0,011 нм короче, чем в тетраэдрическом фрагменте $\{BeO_4\}$. Подобным образом для K_4BeE_2 (E = P, As, Sb) характерно присутствие линейных анионов $[E–Be–E]^{4-}$, которые изоэлектронны молекуле $BeCl_2$ (с. 119) [9]. (См. также с. 124.) Координациооное число 6 найдено в $K_3Zr_6Cl_{15}Be$ и $Be_3Zr_6Cl_{18}Be$, в которых атом бериллия заключен в октаэдрический кластер Zr_6 и дает на связь с ним два электрона [10]. Тригонально-пирамидальная координация (КЧ 6) атомов бериллия атомами водорода найдена в $Be(BH_4)_2$ (с. 118).

Стереохимия магния и щелочноземельных металлов более разнообразна, чем у бериллия. Помимо немногочисленных соединений с низкими координационными числами (2, 3 и 4) имеется много примеров КЧ 6, 8 и 12, известен ряд структур с КЧ 7, 9 или 10 и даже несколько соединений с такими высокими координационными числами, как 22 или 24 (в $SrCd_{11}$, $BaCd_{11}$ и (Ca, Sr или Ba)Zn_{13}) [11]. Стронций имеет КЧ 5 в полусольвате $[Sr(OC_6H_2(Bu^t_3)_2(thf)_3]\cdot 0,5thf$, который обладает искаженной тригонально-бипирамидальной структурой с двумя арилоксидными группами в экваториальных позициях [11a].

5.3.2. Гидриды и галогениды

Многие особенности в строении, характере связывания и устойчивости гидридов элементов 2-й группы уже обсуждались в гл. 3 (с. 70). Необходимо лишь подробнее рассмотреть BeH_2, который труднее всего получается и наименее устойчив. Гидрид бериллия BeH_2 (загрязненный эфиром) был впервые получен в 1951 г. восстановлением $BeCl_2$ с помощью $LiAlH_4$. Более чистый образец можно получить пиролизом $BeBu^t_2$ при 210 °C, а самый лучший продукт синтезируют вытеснением BH_3 из BeB_2H_8 с помощью PPh_3, реакция проводится в запаянной трубке при 180 °C:

$$BeB_2H_8 + 2PPh_3 \longrightarrow 2Ph_3PBH_3 + BeH_2$$

Гидрид BeH_2 представляет собой аморфное белое вещество ($d = 0,65$ г·см$^{-3}$), при нагревании до 250 °C он начинает выделять водород. Это соединение умеренно устойчиво на воздухе и в воде, но быстро разлагается кислотами, выделяя H_2. Гексагональная кристаллическая форма ($d = 0,78$ г·см$^{-3}$) получена плавлением соединения при 130 °C под давлением 6,2 кбар в присутствии ~1% лития в качестве катализатора [12]. Во всех формах BeH_2 полимеризован посредством трехцентровых связей BeHBe. Его структура напоминает структуру кристаллических $BeCl_2$ или $BeMe_2$ (см. ниже). Родственным соединением является летучий смешанный гидрид BeB_2H_8, который легко образуется (в отсутствие растворителя) в результате реакции $BeCl_2$ с $LiBH_4$ в запаянной трубке:

$$BeCl_2 + 2LiBH_4 \xrightarrow{120\,°C} BeB_2H_8 + 2LiCl$$

Соединение BeB_2H_8 воспламеняется на воздухе, реагирует почти со взрывом с водой и взаимодействует с сухим HCl даже при низких температурах:

$$BeB_2H_8 + 2HCl \longrightarrow BeCl_2 + B_2H_6 + 2H_2$$

Определить строение этого соединения оказалось чрезвычайно сложно. Предложено по меньшей мере девять разных структур. Таким образом, оно представляет собой поучительный пример трудностей, которые возникают при использовании физических методов для определения структуры соединений в газообразном, жидком или растворенном состоянии. В настоящее время полагают, что в газовой фазе присутствуют частицы разных типов [13]. Соединение демонстрирует нежесткость (изменчивость) структуры, что приводит к эквивалентности всех водородных атомов в пределах временной шкалы метода ЯМР [14]. Считают, что преобладает линейная структура типа (*а*) с вероят-

ной примесью вариантов одинарных мостиков B–H–B и тройных мостиков BeH_3B; ранее активно обсуждались треугольные структуры типа (*б*). Предлагалась даже структура (*в*), содержащая атом бериллия с КЧ 3 в плоском окружении, так как считалось, что она лучше всего соответствует данным ИК спектроскопии и электронографии, а также объясняет легкое образование аддуктов (*г*) с такими типичными лигандами, как Et_2O, thf, R_3N, R_3P и т.п. Строение соединения в твердом состоянии было недавно установлено с помощью рентгеноструктурного анализа [15]. Структура BeB_2H_8 состоит из спиральных полимеров, образованных фрагментами BH_4Be, которые связаны между собой равным числом мостиковых фрагментов BH_4 (рис. 5.1). Только два из восьми атомов водорода не участвуют в образовании связей с атомом бериллия. Таким образом, КЧ бериллия равно 6 (искаженная тригональная призма), хотя атомы водорода намного ближе к атомам бора (~0,110 нм), чем к атомам бериллия (два на расстоянии ~0,153 нм и четыре на расстоянии ~0,162 нм). Расстояние Be···Be внутри спиральной цепи равно 0,201 нм, а в ответвлении — 0,192 нм. Следует отметить родство этой структуры со структурами $Al(BH_4)_3$ и самого AlH_3 (с. 218).

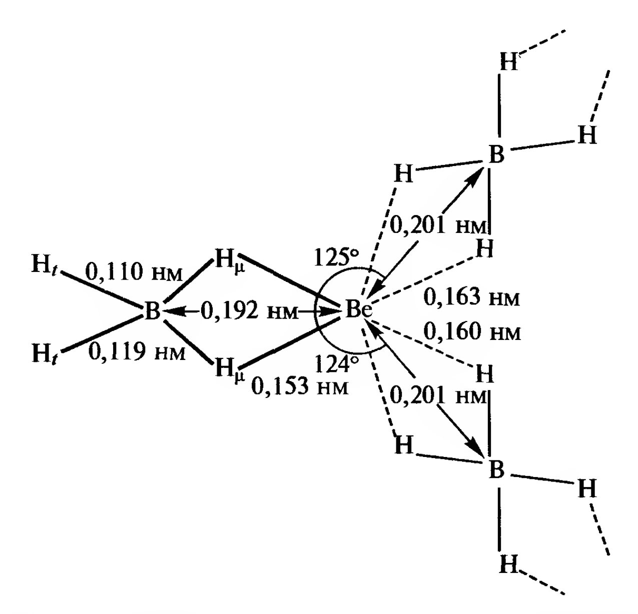


Рис. 5.1. Полимерная структура кристаллического $Be(BH_4)_2$. Показан фрагмент спирали ···$(H_2BH_2)Be(H_2BH_2)$··· и одна концевая (немостиковая) группа $\{(H_t)_2B(H_\mu)_2\}$

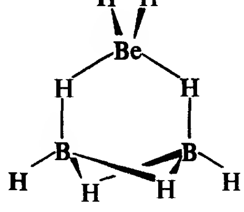
Безводные галогениды бериллия нельзя получить с помощью реакций в водных растворах из-за образования гидратов, таких как $[Be(H_2O)_4]F_2$, и последующего гидролиза, который сопровождает попытки провести дегидратацию. Лучший способ получения BeF_2 — термическое разложение $(NH_4)_2BeF_4$, а $BeCl_2$ удобно получать из оксида

$$BeO + C + Cl_2 \xrightleftharpoons{600-800\,^\circ C} BeCl_2 + CO$$

Хлорид бериллия $BeCl_2$ можно также получить прямым высокотемпературным хлорированием металлического бериллия или Be_2C. Такие же реакции используют для получения бромида и иодида. Фторид бериллия BeF_2 представляет собой стеклообразный материал, который с трудом кристаллизуется. Его структура содержит неупорядоченную сетку из атомов бериллия (КЧ 4), связанных мостиками из атомов фтора, и похожа на структуру стеклообразного SiO_2. Выше 270 °C BeF_2 самопроизвольно кристаллизуется, образуя модификацию типа кварца (с. 322), и, подобно кварцу, он существует в низкотемпературной α-форме, которая при 227 °C переходит в β-форму. Были также получены формы кристобалита и тридимита (с. 323). Структурное сходство между BeF_2 и SiO_2 распространяется также на фторобериллаты и силикаты, между которыми можно найти многочисленные параллели. Например, очень похожи фазовые диаграммы, соединения и структуры в системах $NaF–BeF_2$ и $CaO–SiO_2$, $CaF_2–BeF_2$ и $ZrO_2–SiO_2$; соединение $KZnBe_3F_9$ изоструктурно бенитоиту $BaTiSi_3O_9$ и т.д.

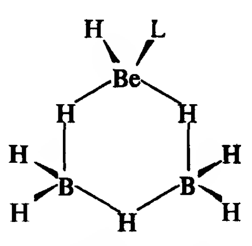
Хлорид бериллия $BeCl_2$ имеет необычную цепочечную структуру (*а*), которая легко разрушается слабыми лигандами (например, Et_2O) с образованием четырехкоординационных молекулярных комплексов L_2BeCl_2 (*б*). Более сильные доноры, такие как H_2O или NH_3, дают ионные комплексы

(*а*) Возможная «линейная» структура (подвижная)



(*б*) Гипотетическая треугольная структура

(*в*) Альтернативная треугольная структура



(*г*) Предполагаемая структура $LBeB_2H_8$

$[BeL_4]^{2+}[Cl]_2^-$ (*в*). Считают, что во всех этих формах бериллий использует для образования связей *s*-, p_x-, p_y- и p_z-орбитали. Угол ClBeCl существенно меньше, чем тетраэдрический (109°), возможно потому, что это уменьшает взаимное отталкивание между соседними атомами бериллия в цепи за счет их большего отдаления друг от друга, а также позволяет увеличить угол на атоме Cl (по сравнению с 71°), что соответствует использованию каждым атомом хлора двух *p*-орбиталей для связывания. Таким образом, межатомные расстояния и углы существенно отличаются от найденных в аналогичной цепочечной структуре $BeMe_2$ (с. 128), которая наилучшим образом описывается трехцентровым электронодефицитным связыванием метильных групп, что приводит к углу BeCBe, равному 66°, и более короткому расстоянию между соседними атомами бериллия (0,208 нм). В газовой фазе $BeCl_2$ образует мостиковые димеры с sp^2-гибридизацией (*г*). Диссоциация на линейные (*sp*) мономеры (*д*) не завершается до 900 °С. Напротив, BeF_2 мономерен и слабо димеризуется в газовой фазе.

Формы мономерных молекул галогенидов элементов 2-й группы (в газовой фазе или изолированные в матрице) предлагают несколько непростых проблем для тех, кто довольствуется простыми теориями связывания и геометрии молекул. Как и следует ожидать на основе *sp*-гибридизации или модели ОЭПВО, дигалогениды бериллия и магния и тяжелые галогениды кальция и стронция практически линейны. Однако молекулы других галогенидов существенно изогнуты, например: $CaF_2 \sim 145°$, $SrF_2 \sim 120°$, $BaF_2 \sim 108°$, $SrCl_2 \sim 130°$, $BaCl_2 \sim 115°$, $BaBr_2 \sim 115°$, $BaI_2 \sim 105°$. Ошибки в определении этих углов довольно велики (±10°), и молекулы весьма подвижны, однако практически нет сомнений, что их равновесная геометрия существенно нелинейная. Это явление можно объяснить с помощью *sd*- (а не *sp*-) гибридизации [16] или подходящей специальной модификации метода ОЭПВО [17].

Кристаллические структуры галогенидов тяжелых элементов 2-й группы также демонстрируют ряд интересных закономерностей (табл. 5.3). В случае фторидов увеличение размера атома металла приводит к возрастанию координационного числа от 4 (Be) до 6 (Mg) и 8 (Ca, Sr, Ba). Флюорит CaF_2 представляет один из основных структурных типов. Его кубическая элементарная ячейка изображена на рис. 5.2. Другие галогениды (Cl, Br, I) демонстрируют закономерное отклонение от трехмерных структур. Галогениды бериллия образуют цепочки (см. выше), а другие галогениды склонны к формированию слоистых структур по типу $CdCl_2$, CdI_2 и PbI_2. Иодид стронция SrI_2 в этой группе соединений является уникальным, так как КЧ атома Sr в нем равно 7 (рис. 5.3). Подобный координационный полиэдр обнаружен в EuI_2, однако способы объединения полиэдров в этих двух соединениях различны [18].

Таблица 5.3. Кристаллические структуры галогенидов элементов 2-й группы [a]

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
F	Кварц	Рутил (TiO_2)	Флюорит	Флюорит	Флюорит
Cl	Цепочечная	$CdCl_2$	Искаженный TiO_2	Искаженный TiO_2	$PbCl_2$
Br	Цепочечная	CdI_2	Искаженный TiO_2	Искаженный $PbCl_2$	$PbCl_2$
I	—	CdI_2	CdI_2	SrI_2	$PbCl_2$

[a] Описание этих структур см. на с. 322 (кварц); т.2, с. 299 (рутил), т. 2, с. 533 ($CdCl_2$ и CdI_2); с. 360 ($PbCl_2$). Структуры флюорита, цепочечного $BeCl_2$ и SrI_2 описаны в этом разделе.

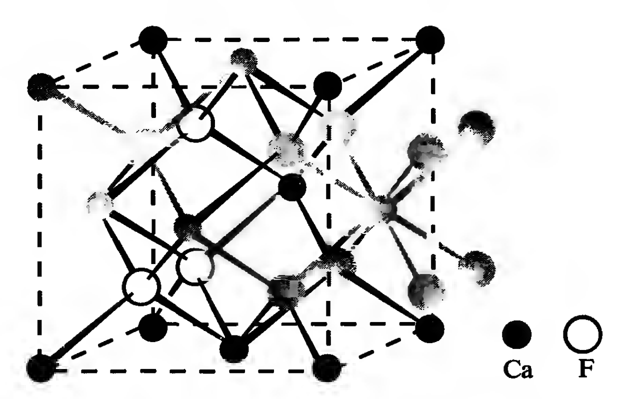


Рис. 5.2. Элементарная ячейка CaF_2: ионы Са имеют кубическую координацию 8 ионами фтора, а ионы F — тетраэдрическую координацию 4 ионами кальция. Структуру можно рассматривать как гранецентрированную кубическую решетку из ионов Са в которой все тетраэдрические пустоты заняты ионами F

Наиболее важным фторидом элементов 2-й группы является CaF_2, так как этот минерал (флюорит, плавиковый шпат) служит единственным промышленным источником фтора (т. 2, с. 145). Ежегодная мировая добыча главными поставщиками (Мексика — 15%, Монголия — 15%, Китай — 14%, СССР — 13%, Южная Африка — 7%) превышает 5 млн т (1984 г.). Крупнейшим потребителем являются США, причем 85% их потребности покрывает импорт. Белый тугоплавкий (т. пл. 1418 °С) CaF_2 малорастворим в воде, что используется для количественных определений. Другие фториды (кроме BeF_2) также тугоплавки и малорастворимы. Напротив, хлориды легко расплываются и имеют намного более низкие температуры плавления (715–960 °С). Они легко образуют многочисленные гидраты и растворимы в спиртах. Хлорид магния $MgCl_2$ — одна из наиболее промышленно важных солей магния (с. 112). По содержанию в

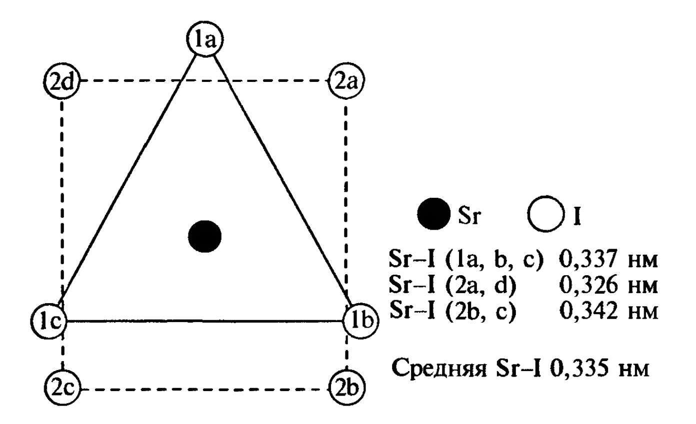


Рис. 5.3. Структура SrI_2, в которой КЧ Sr равно 7. Плоскости 1 и 2 почти параллельны (4,5°), а плоскости 1a2a2d и 1b2b2c1c находятся под углом 12° друг к другу [9]

морской воде он уступает только NaCl. Хлорид кальция $CaCl_2$ также имеет большое значение (см. выше). В США его производят мегатоннами. Традиционно его применяют в следующих областях:

а) рассол для холодильного оборудования (и для заполнения шин тракторов и наземного транспорта для увеличения силы сцепления);
б) удаление снега и льда с главных дорог и тротуаров; эвтектическая смесь $CaCl_2$–H_2O, содержащая 30 мас. % $CaCl_2$, плавится при –55 °С (для сравнения NaCl–H_2O — при –18 °С);
в) удаление грязи на второстепенных дорогах, грунтовых улицах и обочинах главных дорог;
г) зашита угля и руды от замерзания при транспортировке и хранении;
д) использование в бетонных смесях для ускорения начала схватывания, повышения начальной и конечной прочности.

В соответствии с общей закономерностью температуры плавления бромидов и иодидов еще ниже, а растворимость в воде выше; они также легко растворяются в спиртах, эфирах и т.д. Следует отметить, что $MgBr_2$ образует многочисленные кристаллосольваты, например $MgB_2 \cdot 6ROH$ (R = Me, Et, Pr), $MgBr_2 \cdot 6Me_2CO$, $MgBr_2 \cdot 3Et_2O$, а также многочисленные аммиакаты $MgBr_2 \cdot nNH_3$ (n = 2–6). Способность катионов элементов 2-й группы образовывать координационные соединения намного выше, чем у катионов 1-й группы (с. 94).

Соли щелочноземельных элементов MHX, где M = Ca, Sr, Ba и X = Cl, Br или I, можно получить сплавлением гидрида MH_2 с соответствующим галогенидом MX_2 или нагреванием смеси $M + MX_2$ в атмосфере H_2 при 900 °С. Эти гидриды-галогениды имеют слоистую структуру типа PbClF (хотя положение атомов H не было определено). Получить аналогичные соединения магния оказалось труднее. Прежние способы синтеза обычно давали физические смеси. Тем не менее MgHCl и MgHBr могут быть синтезированны в виде сольватированных димеров посредством реакции специально активированного MgH_2 с MgX_2 в тетрагидрофуране:

$$MgR_2 + LiAlH_4 \xrightarrow{Et_2O} MgH_2 + LiAlH_2R_2$$

$$MgH_2 + MgX_2 \xrightarrow{thf} HMgX(thf)]_2$$

Хлорид можно закристаллизовать, а бромид диспропорционирует. На основе молярной массы и данных ИК спектроскопии была предложена следующая структура:

5.3.3. Оксиды и гидроксиды [12, 20]

Оксиды МО лучше всего получать прокаливанием карбонатов (с. 116 и 123). Другой путь — дегидратация гидроксидов при температуре красного каления. Оксид бериллия BeO (как и другие халькогениды бериллия) имеет структуру вюрцита (т. 2, с. 531) и чрезвычайно жаропрочен, сочетая высокую температуру плавления (2507 °С) с незначительным давлением пара ниже этой температуры. Он обладает высокой химической устойчивостью и очень высокой теплопроводностью: выше, чем у всех неметаллов и даже некоторых металлов. Другие оксиды элементов этой группы имеют структуру NaCl. Эта же структура характерна для халькогенидов, кроме MgTe, который обладает структурой вюрцита. Энергии решетки и температуры плавления тоже очень высоки и составляют 2832 °С для MgO, 2627 °С для CaO, 2665 °С для SrO, 1913 °С для BaO (все значения даны с точностью ±30 °С). Компактные вещества сравнительно нереакционноспособны, однако их химическая активность заметно возрастает с уменьшением размеров частиц и увеличением атомной массы. Важные реакции (обратные тем, которые используют для получения оксидов) протекают при действии CO_2 и H_2O. Оксид магния MgO широко используется как жаростойкий материал. Как и BeO, он отличается одновременно высокой теплопроводностью и хорошими электроизоляционными свойствами, поэтому его применяют в радиаторах для обогрева помещений и подобных устройствах. Известь CaO производится в огромных количествах во многих странах и входит в десятку химических веществ с максимальным объемом производства (см. дополнение 5.3). Производство в 1991 г. только в США превысило 16 млн т. Больше всего она применяется (в порядке уменьшения по объему) как флюс при выплавке стали, для получения соединений кальция, для обработки источников городского водоснабжения, промышленных отходов и сточных вод, в строительных растворах и цементах, в производстве пульпы и бумаги, в цветной металлургии.

Помимо оксидов МО для щелочноземельных элементов Ca, Sr и Ba известны также пероксиды MO_2 и имеются некоторые доказательства существования желтых надпероксидов $M(O_2)_2$. Сообщалось также о получении неочищенных озонидов $Ca(O_3)_2$ и $Ba(O_3)_2$ [21]. Как и в случае щелочных металлов, устойчивость пероксидов увеличивается с ростом электроположительности и размера атома. Для бериллия пероксид неизвестен; безводный MgO_2 может быть приготовлен только в жидком аммиаке, а реакции в водном растворе приводят к образованию различных гидратов пероксида; CaO_2 может быть получен дегидратацией $CaO_2 \cdot 8H_2O$, но не прямым окислением, в то время как SrO_2 может быть синтезирован непосредственно из простых веществ при повышенном давлении кислорода, а BaO_2 легко образуется на воздухе при 500 °С. Реакции в водных растворах легко предсказуемы; эти соединения могут служить окислителями и отбеливателями:

$$CaO_2(\text{тв}) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CaSO_4(\text{тв}) + H_2O_2(aq)$$

$$Ca(O_2)_2 + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CaSO_4(\text{тв}) + H_2O_2(aq) + O_2(\text{г})$$

Пероксид магния MgO_2 имеет структуру пирита (т. 2, с. 36), а пероксиды кальция, стронция и бария — структуру CaC_2 (с. 281).

Гидроксиды элементов 2-й группы демонстрируют плавное изменение свойств: постепенное увеличение основности, растворимости и теплот образования из соответствующих оксидов. Гидроксид бериллия $Be(OH)_2$ амфотерен, а $Mg(OH)_2$ является мягким основанием, которое в виде водного раствора (магнезиальное молоко) широко используется для снижения кислотности желудочного сока. При этом, несмотря на мягкость, $Mg(OH)_2$ нейтрализует кислоты в 1,37 раз больше, чем NaOH, и в 2,85 раз больше, чем $NaHCO_3$ (на единицу массы). Гидроксиды $Ca(OH)_2$ и $Sr(OH)_2$ считают основаниями от умеренно сильных до сильных, а $Ba(OH)_2$ по силе приближается к щелочам.

Соли бериллия в воде быстро гидролизуются с образованием ряда гидроксокомплексов неопределенной структуры. Равновесие в большой степени зависит от начальной концентрации, pH, температуры и т.д. Осаждение начинается при соотношении $OH^- : Be^{2+}(aq) > 1$. Дальнейшее добавление щелочи приводит к растворению осадка. Свойства получаемого раствора согласуются (по крайней мере качественно) с присутствием изополианионов типа $[(HO)_2\{Be(\mu\text{-}OH)_2\}_nBe(OH)_2]^{2-}$. Дальнейшее добавление щелочи приводит к постепенной деполимеризации этого цепочечного аниона за

Дополнение 5.3. Промышленное применение известняка и извести

Известняк — самая распространенная форма карбоната кальция, который также существует в виде мела, мрамора, кораллов, кальцита, арагонита и т.д. и (вместе с магнием) доломита. Известняк и доломит широко используются как строительные материалы и материалы для дорожных покрытий и добываются во всем мире в огромных количествах. Карбонат кальция $CaCO_3$ служит также важнейшим промышленным реагентом, который необходим для получения негашеной извести (CaO) и гашеной извести $Ca(OH)_2$. Эти вещества являются ключевыми во многих отраслях химической, металлургической и машиностроительной промышленности (как показано ниже) и по объемам производства уступают лишь очень немногим другим материалам [22]. Так, мировое производство извести превышает 110 млн т, однако и эта величина кажется не столь значительной по сравнению с объемом производства портландцемента (793 млн т в 1984 г.), который получают прокаливанием известняка и песка с глиной (с. 240).

Огромное количество извести расходуется в производстве стали, где она используется для удаления фосфора, серы, кремния и в меньшей степени марганца. В кислородно-конверторном процессе на тонну стали требуется 75 кг извести или даже большее количество (100–300 кг) доломитовой негашеной извести, применение которой заметно продлевает жизнь огнеупорной облицовки. Известь используется также в качестве смазочного материала при вытягивании стальной проволоки и нейтрализации отходов травильных жидкостей, содержащих серную кислоту. Еще одно применение в металлургии — производство магния (с. 112). При восстановлении ферросилицием (процесс Пиджеона) (1) используется доломитовая известь, оба электролитических метода Дау также требуют использования извести:

$$2(CaO \cdot MgO) + Si/Fe \longrightarrow 2Mg + Ca_2SiO_4/Fe \qquad (1)$$

$$CaO \cdot MgO + CaCl_2 \cdot MgCl_2(\text{рассол}) + CO_2 \longrightarrow 2CaCO_3 + 2MgCl_2 \text{ (для электролиза)} \qquad (2)$$

$$\left.\begin{aligned} Ca(OH)_2 + MgCl_2(\text{морская вода}) &\longrightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2 \\ Mg(OH)_2 + 2HCl &\longrightarrow 2H_2O + MgCl_2 \text{ (для электролиза)} \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Известь — наиболее распространенный химический реагент для обработки источников питьевой и технической воды. Ее используют вместе с квасцами или солями железа для коагуляции суспензий и удаления помутнения и применяют для смягчения воды за счет удаления временной (гидрокарбонатной) жесткости. При этом протекают следующие реакции:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow MgCO_3\downarrow + CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaCO_3\downarrow \text{ и т.д.}$$

Еще одно применение — нейтрализация кислотных растворов (и промышленных отходов) и поддержание оптимальных значений pH для биологического окисления сточных вод. Известь используют также в газоочистителях (скрубберах) для удаления SO_2 и H_2S из отходящих газов электростанций, работающих на угле или мазуте, и печей для выплавки металлов.

Химическая промышленность использует известь при производстве карбида кальция (для получения ацетилена, с. 280, цианамида кальция, с. 303) и многих других веществ. Стекольная промышленность также является важным потребителем. Наиболее распространенные стекла содержат в своем составе ~12% CaO. Инсектицид арсенат кальция, который получают нейтрализацией мышьяковой кислоты известью, широко используется для борьбы с хлопковым долгоносиком, яблонной плодожоркой, табачным червем, колорадским жуком. Известково-сульфатные аэрозоли и бордосские смеси [$(CuSO_4/Ca(OH)_2$] являются важными фунгицидами.

Производство пульпы и бумаги требует больших количеств $Ca(OH)_2$ и осажденного (а не природного) $CaCO_3$. Самое важное применение извести при производстве пульпы — в качестве каустицирующего агента на предприятиях, производящих крафт-бумагу по сульфатному процессу (с. 93). Здесь отработанный раствор Na_2CO_3 реагирует с известью для регенерации каустической соды ($NaOH$), используемой в процессе:

$$Na_2CO_3 + CaO + H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2NaOH$$

Около 95% суспензии $CaCO_3$ высушивается и вновь обжигается во вращающихся печах для регенерации CaO. Отбеливающие жидкости для бумажной пульпы, содержащие гипохлорит кальция (т. 2, с. 204), получают реакцией извести с хлором.

Производство высококачественной бумаги требует широкого использования специально осажденного $CaCO_3$. Это достигается обжигом известняка и сбором CO_2 и CaO по отдельности. Последний затем обрабатывают водой и вновь переводят в карбонат. Тип образующихся кристаллов, а также их размеры и габитус зависят от температуры, pH, скорости смешивания, концентраций и присутствия добавок. Мелкие кристаллы (менее 45 мкм) затем часто покрывают жирными кислотами, смолами или смачивающими веществами для улучшения их реологических свойств. Потребность в этом продукте очень велика, только для США она составляет 5,9 млн т. Карбонат кальция $CaCO_3$ придает бумаге белизну, непрозрачность, способность впитывать чернила и гладкость, а в более высоких концентрациях уменьшает сильный глянец, вызываемый добавками каолина, и придает матовость; именно матовая бумага обычно используется для учебников. Бумага разных сортов может содержать 5–50% (по массе) осажденного $CaCO_3$. Соединение используется как наполнитель в резинах, латексе, красках и эмалях, а также в пластмассах (около 10% по массе) для улучшения их термостойкости, формоустойчивости, жесткости, твердости и обрабатываемости.

В быту и фармацевтической промышленности осажденный $CaCO_3$ используется как средство для нейтрализации кислоты, мягкий абразив в зубных пастах, источник дополнительного кальция в диетах, составная часть жевательной резинки и наполнитель в косметике.

Широкое применение известь находит в молочной промышленности. Известковую воду часто добавляют к сливкам, чтобы понизить их кислотность перед пастеризацией и превращением в масло. Обезжиренное молоко затем подкисляют, чтобы отделить казеин, который смешивают с известью для получения казеинового клея. После ферментации оставшейся сыворотки к ней добавляют известь для получения лактата кальция, который используют в медицине или для получения молочной кислоты при подкислении. Производство сахара также связано с использованием извести. Для осаждения сахарата кальция, который можно очистить от фосфатных и органических загрязнений, проводят реакцию сиропа сахара-сырца с известью. Последующая обработка CO_2 приводит к образованию нерастворимого $CaCO_3$ и очищенной растворимой сахарозы. Цикл, как правило, повторяют несколько раз. Для тростникового сахара обычно требуется около 3–5 кг извести на тонну сахара, а для свекольного сахара — в сто раз больше, т. е. около 1/4 тонны извести на тонну сахара.

счет увеличения содержания гидроксид-ионов, пока не образуется моноядерный бериллатный анион $[Be(OH)_4]^{2-}$. Очевидна аналогия с $Zn(OH)_2$ и $Al(OH)_3$.

Растворимость $Be(OH)_2$ в воде при комнатной температуре составляет всего $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ г·л$^{-1}$ (ср. с $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ г·л$^{-1}$ для $Mg(OH)_2$ и $\sim 1{,}3$ г·л$^{-1}$ для $Ca(OH)_2$). Гидроксиды стронция и бария еще более растворимы (8 и 38 г·л$^{-1}$ соответственно при 20 °С).

Кристаллические структуры $M(OH)_2$ также подчиняются общим групповым закономерностям [11]. В соединении $Be(OH)_2$ КЧ бериллия равно 4; он имеет структуру типа $Zn(OH)_2$, которую можно рассматривать как структуру алмаза или кристобалита (SiO_2), искаженную за счет образования водородных связей. Гидроксиды $Mg(OH)_2$ (брусит) и $Ca(OH)_2$ содержат катионы с КЧ 6 в слоистой структуре типа CdI_2 со связями OH, расположенными перпендикулярно слоям, и сильными связями O–H···O между слоями. Атом стронция слишком велик для структуры типа CdI_2. Структура $Sr(OH)_2$ отличается тем, что атом стронция имеет КЧ 7 (3 + 4). Она построена из одношапочных тригональных призм, объединенных по ребрам, и не содержит водородных связей. (В моногидрате координационный многогранник атома Sr имеет форму двухшапочной тригональной призмы.) Сложная структура $Ba(OH)_2$ до сих пор окончательно не установлена.

5.3.4. Соли оксокислот и координационные соединения

Химические свойства и геохимическое значение солей оксокислот элементов 2-й группы уже упоминались (с. 111–112), обсуждалось также огромное промышленное значение карбонатов и сульфатов (см. дополнение 5.3). Можно отметить еще одну особую область применения: перламутр — это материал, образованный тонкими слоями мела (в форме арагонита), соединенными белковым клеем. После полировки он переливается всеми цветами радуги и становится очень красивым. Он очень прочен, хотя на 95% состоит из мела.

Сульфат кальция обычно существует в виде дигидрата (гипс), хотя добывают и ангидрит ($CaSO_4$). Алебастр — компактная, массивная мелкозернистая форма $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, напоминающая мрамор. Если гипс прокалить при 150–165 °С, он теряет примерно 3/4 кристаллизационной воды и образует полугидрат $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, известный также как строительный алебастр или «парижская штукатурка» (так как его первоначально получали из гипса, добытого на Монмартре). Нагревание при более высокой температуре приводит к образованию различных безводных форм:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\sim 150\,°C} CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O \xrightarrow{\sim 200\,°C}$$
$$\gamma\text{-}CaSO_4 \xrightarrow{\sim 600\,°C} \beta\text{-}CaSO_4 \xrightarrow{\sim 1100\,°C} CaO + SO_3$$

Хотя гипс добывают не в таких количествах, как известняк, он относится к числу важнейших промышленных минералов. Мировая добыча в 1990 г. составила 97,7 млн т. Главные страны-производители — США (15,2%), Канада (8,4%), Иран (8,2%), Китай (8,2%), Япония (6,5%), Мексика (6,1%), Таиланд (5,9%), Франция (5,8%) и Испания (5,1%); остальные 30,6% (30 млн т) распределены между другими 20 странами, включая республики бывшего Советского Союза (4,8%) и Великобританию (4,1%). В США около 28% гипса используется некальцинированным, в основном для портланд-цемента (с. 240) и в сельском хозяйстве. Почти весь кальцинированный гипс (95%) используется для производства полуфабрикатов, главным образом стеновых панелей, а остальное — для промышленных и строительных штукатурок. Поглощая воду, полугидрат незначительно расширяется (0,2–0,3%), именно поэтому его используют для лепнины и штукатурки. Применяя добавки, можно менять степень расширения в пределах 0,03–1,2%.

Другие соли оксокислот и бинарные соединения удобнее рассмотреть в последующих главах, посвященных соответствующим неметаллам.

Уникальность бериллия проявляется в образовании ряда устойчивых летучих молекулярных оксид-карбоксилатов с общей формулой $[OBe_4(RCO_2)_6]$, где R = H, Me, Et, Pr, Ph и т.д. Эти белые кристаллические вещества, типичным представителем которых является «основный ацетат бериллия» ($R = CH_3$), хорошо растворимы в органических растворителях, включая алканы, и нерастворимы в воде и низших спиртах. Их лучше всего получать простым кипячением гидроксида или оксида с карбоновой кислотой. Смешанные оксид-карбоксилаты могут быть получены реакцией оксосоли с другой органической кислотой или ее хлорангидридом. Структура (рис. 5.4) содержит центральный атом O, тетраэдрически окруженный четырьмя атомами Be. На шести ребрах этого тетраэдра располагаются шесть мостиковых ацетатных групп, так что каждый атом Be тоже имеет тетраэдрическое окружение из четырех атомов O. Соединение $[OBe_4(MeCO_2)_6]$ плавится при 285 °C и кипит при 330 °C. Оно устойчиво к нагреванию и окислению в нежестких условиях, медленно гидролизуется горячей водой, но быстро разлается минеральными кислотами с образованием водных растворов соответствующей соли бериллия и свободной карбоновой кислоты. Основный нитрат $[OBe_4(NO_3)_6]$, как оказалось, имеет аналогичную структуру с мостиковыми нитрат-ионами. Получают его следующим способом. Сначала $BeCl_2$ растворяют в смеси N_2O_4 и этилацетата, при этом образуется кристаллический сольват $[Be(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4]$, который затем нагревают до 50 °C, чтобы получить $Be(NO_3)_2$, быстро разлагающийся при 125 °C на N_2O_4 и $[OBe_4(NO_3)_6]$.

Помимо оксид-карбоксилатов бериллий образует многочисленные хелаты и мостиковые комплексы с такими лигандами, как оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$, алкоголяты, β-дикетонаты и 1,3-дикетонаты [20]. Практически во всех случаях КЧ бериллия равно 4, хотя иногда из-за стерических затруднений оно может понизиться до 3 или даже до 2. Например, в 1975 г. был получен очень летучий перфторалкоголят (*а*), а уникальный мономерный бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенокси)бериллий (*б*) известен с 1972 г. (см. с. 125).

Галогенидные комплексы также хорошо известны, однако комплексы с азотсодержащими лигандами встречаются редко. Исключением является синий фталоцианиновый комплекс, который образуется при взаимодействии металлического бериллия с нитрилом фталевой кислоты $1,2\text{-}C_6H_4(CN)_2$. Он служит необычным примером плоского окружения 4-координированного атома бериллия (рис. 5.5). Комплекс легко присоединяет две молекулы H_2O с образованием чрезвычайно устойчивого дигидрата. Возможно, при этом происходит разрыв двух соседних связей Be–N и образование двух связей Be–O над и под плоскостью макроцикла под тетраэдрическим углом.

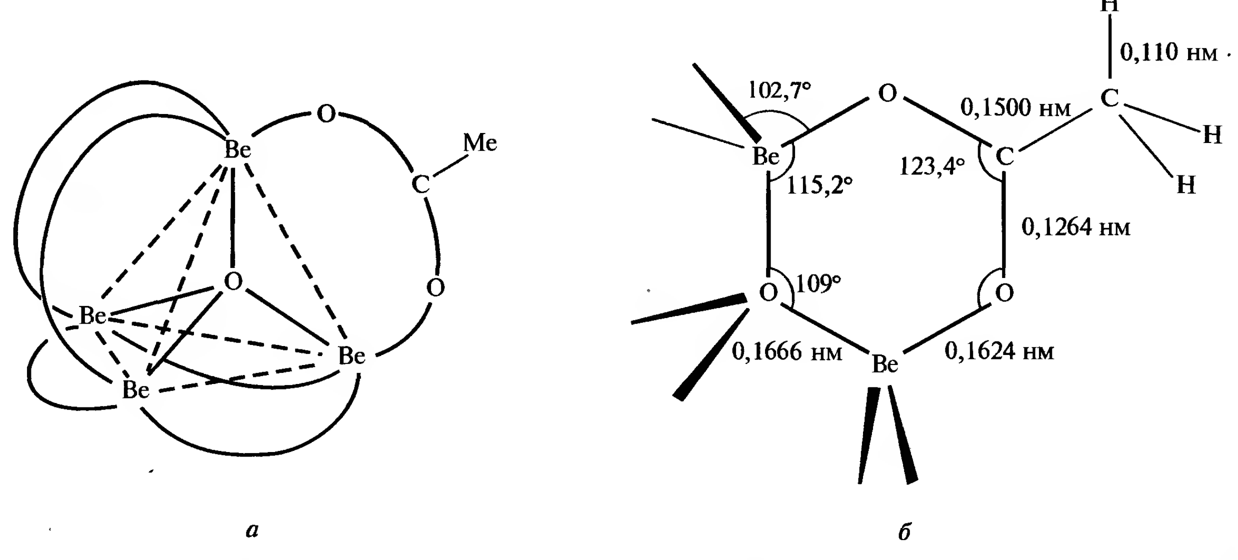


Рис. 5.4. Молекулярная структура «основного ацетата бериллия»: *а* — правильное тетраэдрическое расположение четырех атомов Be вокруг центрального атома кислорода и октаэдрическое расположение шести мостиковых ацетатных групп; *б* — длины связей и валентные углы в одном из шести неплоских шестичленных гетероциклов. (Атомы бериллия — на 0,024 нм выше и ниже плоскости ацетатных групп.) Два атома O в каждой ацетатной группе эквивалентны. Центральные расстояния Be–O (0,1666 нм) очень близки к длинам связей в BeO (0,165 нм)

а

б

Магний образует мало галогенидных комплексов типа MX_4^{2-}: имеется сообщение о $[NEt_4]_2[MgCl_4]$. Примеры $MX_n^{(n-2)-}$ для щелочноземельных элементов отсутствуют, хотя гидраты и другие сольваты хорошо известны. Недавно были описаны первые мономерные октаэдрические (КЧ 6) комплексные соли стронция: *транс*-$[SrI_2(hmpa)_4]$ и *цис*-$[Sr(NCS)_2(hmpa)_4]$, где hmpa = $(Me_2N)_3PO$. Они были получены в виде бесцветных кристаллов кипячением смеси NH_4I (или NH_4SCN) с металлическим стронцием и hmpa в толуоле в течение 1 ч [23].

Кислородсодержащие хелаты, например с edta или полифосфатами, имеют большое значение в аналитической химии и для удаления ионов кальция из жесткой воды. Единого универсального ряда устойчивости не существует, так как она сильно зависит от множества факторов. Если геометрия не играет решающую роль, маленькие ионы обычно образуют более устойчивые комплексы, однако для полидентатных макроциклов стерические факторы могут быть определяющими. Так, дициклогексано-18-краун-6 (с. 100) образует значительно более прочные комплексы со стронцием и барием, чем с кальцием (или щелочными металлами) (рис. 5.6) [24]. Имеются также данные структурного анализа; например, на рис. 5.7 показано строение сольватированного комплекса кальция

Рис. 5.5. Фталоцианиновый комплекс бериллия

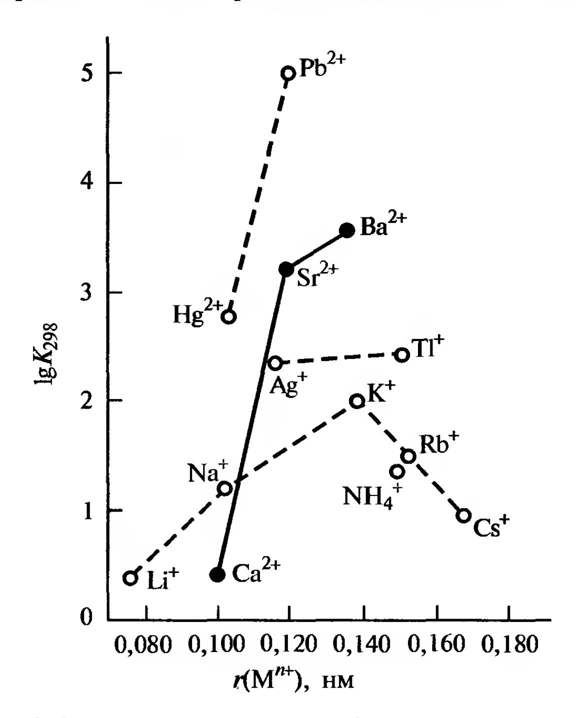


Рис. 5.6. Константы образования *K* для комплексов полиэфира дициклогексано-18-краун-6 с различными катионами. Следует отметить, что, хотя радиусы Ca^{2+}, Na^{+} и Hg^{2+} очень близки, соотношение констант образования составляет 1 : 6,6 : 225. Для K^{+} и Ba^{2+}, которые также имеют близкие радиусы, соотношение констант равно 1 : 35 (шкала логарифмическая)

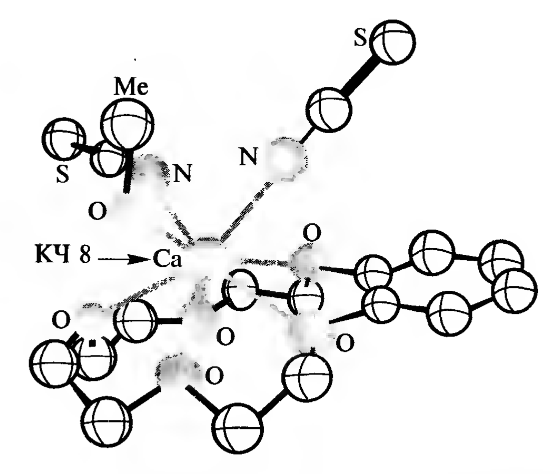


Рис. 5.7. Строение молекулы $[(бензо\text{-}15\text{-}краун\text{-}5)Ca(NCS)_2 MeOH]$

(КЧ 8) [(бензо-15-краун-5)$Ca(NCS)_2$MeOH]. Координационный полиэдр имеет неправильную форму. Атом Ca расположен выше средней плоскости пяти эфирных атомов кислорода (среднее расстояние Ca–O 0,253 нм) и координирован с другой стороны молекулой метанола (Ca–O 0,239 нм) и двумя неэквивалентными изотиоцианатными группами (Ca–N 0,244 нм), которые образуют углы Ca–N–CS, равные 153° и 172° соответственно [25]. Известны также криптаты (с. 97, 101); их устойчивость обычно увеличивается в ряду Mg < Ca < Sr < < Ba [24]. Первые мономерные алкоголяты бария $[Ba\{O(CH_2CH_2O)_nMe\}_2]$ ($n = 2$, 3) с координированным полиэфирным фрагментом были выделены в 1991 г. Эти соединения, которые при комнатной температуре оказались жидкостями и содержат атомы бария с КЧ 6 и 8 соответственно, были получены прямой реакцией металлического бария с олигоэфирными спиртами в ТГФ [26].

Хлорофиллы, представляющие собой модифицированные порфириновые комплексы магния, превосходят по важности все другие макроциклические комплексы элементов 2-й группы. Эти соединения жизненно важны для фотосинтеза в зеленых растениях (см. дополнение 5.4). Магний и кальций также участвуют в биохимических процессах в организмах животных. Ионы магния необходимы для инициирования ферментов, отвечающих за перенос фосфатов, для передачи нервных импульсов и для метаболизма углеводов. Ионы магния также участвуют в сокращении мышц, которое инициируется ионами кальция. Кальций необходим для формирования костей и зубов, поддержания сердечного ритма и свертывания крови [27а–е].

5.3.5. Металлоорганические соединения [29–31]

Соединения, содержащие связи M–C, хорошо известны для бериллия и магния. Однако, как и в случае щелочных металлов, с ростом электроположительности при движении сверху вниз по группе реакционная способность увеличивается, поэтому выделено сравнительно мало металлоорганических соединений кальция, стронция и бария.

Бериллий [30]

Диалкилы бериллия (BeR_2, R = Me, Et, Pr^n, Pr^i, Bu^i и т.д.) могут быть получены взаимодействием алкилов лития или реактивов Гриньяра с $BeCl_2$ в эфирном растворе, однако продукты трудно отделить от эфира. Если нужны чистые соединения, а не их растворы, то более удобный путь — нагревание металлического бериллия с соответствующим диалкилом ртути:

$$BeCl_2 + 2LiMe \xrightarrow{Et_2O} BeMe_2 \cdot nEt_2O + 2LiCl$$

$$BeCl_2 + 2MeMgCl \xrightarrow{Et_2O} BeMe_2 \cdot nEt_2O + 2MgCl_2$$

$$Be + HgMe_2 \xrightarrow{110\,^\circ C} BeMe_2 + Hg$$

Дополнение 5.4. Хлорофиллы и фотосинтез

Фотосинтез — это процесс, с помощью которого зеленые растения превращают атмосферный CO_2 в углеводы, например глюкозу. В целом химическое превращение может быть представлено в виде уравнения

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

хотя оно является суммарным и может вводить в заблуждение излишней простотой. Процесс начинается в фоторецепторах зеленых магнийсодержащих пигментов, которые имеют историческое название хлорофилл (от греческого χλωρός — *chloros*, зеленый; φύλλον — *phyllon*, лист), но многие из последующих стадий могут протекать в темноте. Процесс в целом эндотермический ($\Delta H^\circ \approx 469$ кДж на моль CO_2), в нем участвуют хлорофиллы нескольких типов. В нем также принимают участие комплекс марганца неизвестного состава, различные железосодержащие цитохромы, ферредоксин (т. 2, с. 430) и медьсодержащий пластоцианин.

Фотосинтез по сути представляет собой превращение электромагнитной энергии света в химическую энергию в виде аденозинтрифосфата (АТФ) и восстановленного никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ). Эта энергия в конечном итоге дает возможность превращать CO_2 в углеводы с выделением O_2. Таким образом, данный процесс является основой питания всех живых существ, а также снабжает человечество топливом (древесина, уголь, нефть), волокнами (целлюлоза) и многочисленными полезными химическими соединениями. Около 90–95% сухого веса урожая образуется из CO_2 и H_2O, взятых из воздуха в процессе фотосинтеза, и только 5–10% происходит из минеральных солей и азота, полученных из почвы. Механизм фотосинтеза в деталях до сих пор не ясен окончательно, однако с 1948 г. исследования достигли значительных успехов благодаря использованию ставших доступными $^{14}CO_2$ и бумажной хроматографии. С помощью этих инструментов на основе классической органической химии М. Калвин с сотрудниками смог исследовать пути биосинтеза; эти работы заложили фундамент современных представлений о сложной последовательности реакций. Калвин был удостоен в 1961 г. Нобелевской премии по химии «за исследование усвоения диоксида углерода в растениях» [28].

(1) Порфин

(2) Гем

(3) Хлорин

(5)

(4) Хлорофил *a* [остаток фитола (Phyt) $-CH_2CH{=}C(CH_2)_3CH(CH_2)_3CH(CH_2)_3CHMe]$, где заместители Me при C, C, CH, CH]

Хлорофиллы — это комплексы магния с макроциклическими лигандами, которые являются производными тетрапиррольной молекулы порфина (схема 1). Таким образом, они состоят в родстве с комплексами порфирина (замещенного порфина), которые присутствуют в гемсодержащих белках*, таких как гемоглобин, миоглобин и цитохромы (т. 2, с. 429). [Слово гем и префикс гемо- являются производными от греческого слова αἷμα — кровь, в то время как порфирины получили свое название от характерного пурпурно-красного окрашивания, которые эти алкалоиды дают при подкислении (от греческого πόρφυρ–ος — *porphyros*, пурпурный).] Строение гема показано на схеме (2). Если двойная связь C=C в пиррольном цикле IV порфина *транс*-гидрогенирована и между циклом III и соседним (γ) метиновым мостиком образуется циклопентаноновое кольцо, получается макроцикл хлорин (схема 3), который является основой различных хлорофиллов. Хлорофилл *a* (Chl *a*) показан на схеме (4). Это наиболее распространенный хлорофилл, который найден во всех организмах, выделяющих O_2. Он был синтезирован в хирально чистом виде Р. Вудвордом с сотрудниками в 1960 г. Этот синтез стал достижением изумительной виртуозности. Другие типы хлорофиллов:

хлорофилл *b*, в котором 3-Me-группа замещена на группу –CHO; он присутствует в высших растениях и зеленых водорослях, соотношение Chl *b* : Chl *a* ≈ 1 : 3;

хлорофилл *c*, в котором позиция 7 занята остатком акриловой кислоты $-CH{=}CHCO_2H$; он присутствует в диатомовых и бурых водорослях;

хлорофилл *d*, в котором 2-винил замещен на –CHO.

Важно отметить, что хлориновый макроцикл гофрированный, а не плоский, и атом магния находится на расстоянии около 0,030–0,050 нм над плоскостью четырех атомов азота. На самом деле КЧ магния не равно 4; он связан с еще одним

* Эти два, на первый взгляд, очень разных, но на самом деле родственных окрашенных вещества, хлорофилл и гемоглобин, были впервые объединены в необыкновенно романтичном стихотворении, написанном в 1612 г. английским поэтом Джоном Донном, который размышлял: «Почему трава зеленая, а кровь красная? Неужели эти тайны никем не будут постигнуты?»

(или иногда двумя) другим лигандом; обычно это молекулы воды, которые играют важную роль в объединении молекул хлорофилла в стопки за счет образования водородных связей с циклопентаноновым циклом V соседней молекулы хлорофилла (см. схему 5).

Функция хлорофилла в хлоропластах — поглощение фотонов красной части видимой области спектра (около 680–700 нм) и передача энергии возбуждения другим химическим промежуточным веществам по сложной реакционной схеме. В этом процессе участвуют по меньшей мере две фотосистемы: первоначально действует фотосистема II (P680), которая поглощает свет с длиной волны 680 нм, затем фотосистема I (P700). Детали окислительно-восстановительных процессов и пути ферментативных реакций синтеза (темновые реакции), насколько они известны в настоящее время, обсуждаются в учебниках по биохимии и выходят за рамки данной книги. Ион магния, очевидно, выполняет несколько функций: а) он обеспечивает жесткость макроцикла, чтобы энергия не так легко рассеивалась за счет тепловых колебаний; б) он координирует молекулы воды, которые образуют водородные связи между соседними молекулами в стопке, в) таким образом он увеличивает скорость перехода короткоживущего синглетного возбужденного состояния, образующегося первоначально в результате поглощения фотона макроциклом, в соответствующее более долгоживущее триплетное состояние, которое участвует в окислительно-восстановительной цепочке (поскольку она включает систему водородных связей между несколькими отдельными молекулами хлорофилла на расстоянии около 1,500–2,000 нм). Однако пока еще не ясно, почему только магний подходит для этих целей.

Соединение $BePh_2$ (т. пл. 245 °C) можно получить аналогичным способом, используя LiPh или $HgPh_2$. В случае избытка первого реагента образуется $Li[BePh_3]$. Диалкилы бериллия — бесцветные твердые вещества или вязкие жидкости, которые самопроизвольно воспламеняются на воздухе и реагируют с водой со взрывом. Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что $BeMe_2$ (как и $MgMe_2$, с. 131) имеет цепочечную структуру, подобную найденной в $BeCl_2$ (с. 118). Однако металлоорганическое соединение лучше описывать с помощью двухэлектронных трехцентровых мостиковых связей с участием групп $\cdot CH_3$ (рис. 5.8), в то время как в $BeCl_2$ мостиковые атомы хлора образуют по две двухэлектронных двухцентровых связи, а в связывании фрагмента Be–Cl–Be участвуют 4 электрона. Каждый атом C имеет координационное число 5 (ср. с образованием связей в боранах, карборанах и т.п., с. 156). При использовании высших алкилов степень полимеризации постепенно уменьшается, и содержащий объемные группы $BeBu^t_2$ мономерен. Как и в случае полимерного $BeCl_2$, добавление сильного лиганда приводит к деполимеризации и в конечном итоге к образованию мономерных аддуктов, например $[BeMe_2(PMe_3)_2]$, $[BeMe_2(Me_2NCH_2CH_2NMe_2)]$ и т.д. Пиролиз приводит к выделению алкенов и образованию смешанных гидридосоединений различного состава (см. также с. 117).

Гидриды алкилберилия с более определенной стехиометрией могут быть получены восстановлением $BeBr_2$ с помощью LiH в присутствии BeR_2, например:

$$BeMe_2 + BeBr_2 + 2LiH \xrightarrow{Et_2O} [(Et_2O)MeBe(\mu\text{-}H)_2BeMe(OEt_2)] + 2LiBr$$

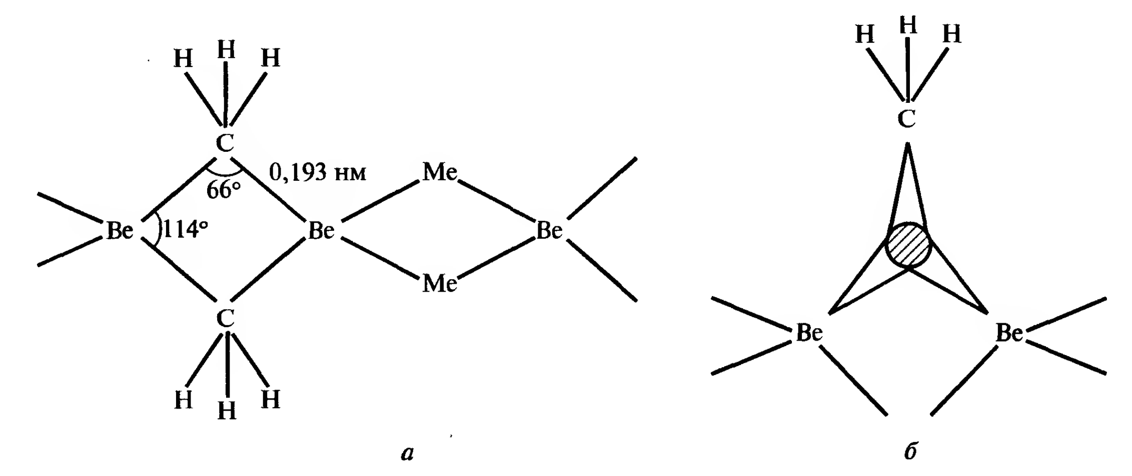
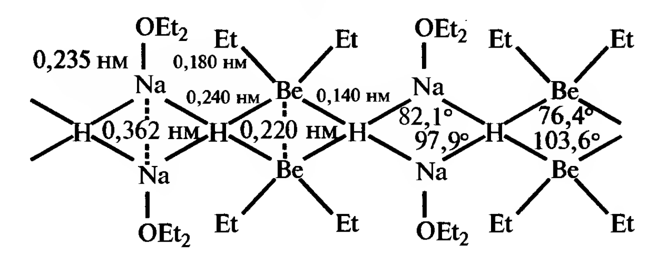


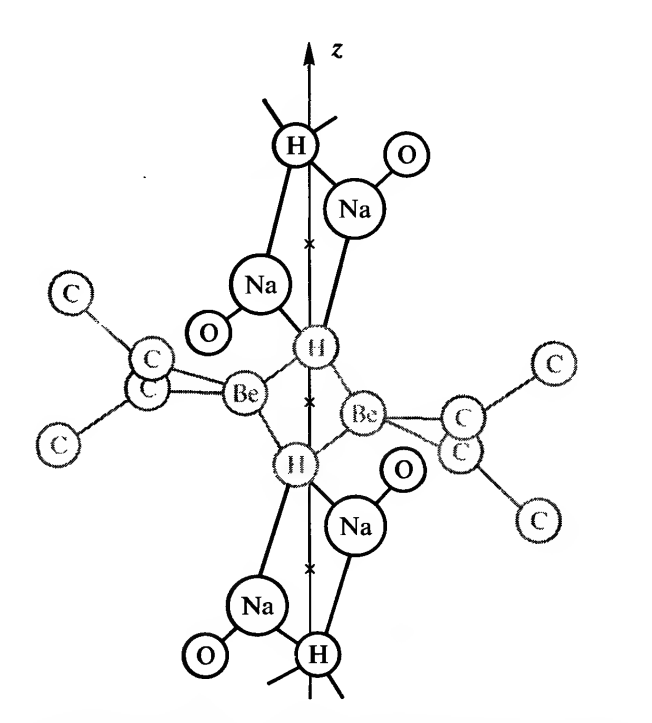
Рис. 5.8. Цепочечная структура $BeMe_2$; показан острый угол у мостиковой метильной группы; расстояние Be···Be равно 0,209 нм, а расстояние между двумя атомами углерода поперек мостика — 0,315 нм (*а*). Схематическое изображение трех орбиталей (sp^3), используемых для образования одной трехцентровой мостиковой связи; такое описание связывания согласуется с острым углом у атома C и близким расположением соседних атомов Be, как указано на рис. *а* (*б*)

Координированные молекулы эфира могут быть замещены третичными аминами. Использование NaH в отстутсвие галогенида дает аналогичный комплекс $Na_2[Me_2BeH_2BeMe_2]$. Соответствующее этильное производное кристаллизуется с 1 моль Et_2O на 1 моль Na, однако эфир можно легко удалить при пониженном давлении. Кристаллическая структура эфирата показана на рис. 5.9 [32]. Она еще раз демонстрирует (ср. с. 105) ошибочность попыток провести четкое разграничение между разными видами связи в твердых веществах; например, считать ли соединение ионным $[Na(OEt_2)]_2^+[Et_2BeH_2BeEt_2]^{2-}$ или полимерным $[Et_2ONaHBeEt_2]_n$. Так, в структуре, показанной на рис. 5.9, каждый атом бериллия тетраэдрически координирован двумя группами Et и двумя мостиковыми атомами H с образованием фрагмента

Кроме того, каждый атом H имеет тетраэдрическое окружение из двух атомов Be и двух атомов Na, а каждый атом натрия непосредственно связан с одной молекулой E_2O. Расстояние Be–C равно 0,180 нм, а Be–H — 0,140 нм, что близко к ожидаемым величинам. Расстояние Na–H составляет 0,240 нм, как и в NaH. Расстояние Na···Na равно 0,362 нм, что меньше, чем в металлическом натрии (0,372 нм), но больше, чем в NaH (0,345 нм), где каждый атом Na окружен шестью атомами водорода; расстояние Be···Be составляет 0,220 нм, как в металлическом бериллии. Таким образом, было бы ошибочным считать структуру построенной из изолированных ионов $[Na(OEt_2)]^+$ и $[Et_2BeH_2BeEt_2]^{2-}$; по-видимому, лучше считать это соединение цепочечным полимером $[Et_2ONaHBeEt_2]_n$, который в проекции на плоскость можно изобразить как



Алкоголяты алкилбериллия (RBeOR′) могут быть получены из BeR_2 разными путями, в том числе алкоголизом с помощью R′OH, присоединением к карбонилам, расщеплением пероксидов R′OOR′ или по реакции перераспределения с соответствующим диалкоголятом $Be(OR')_2$, например:



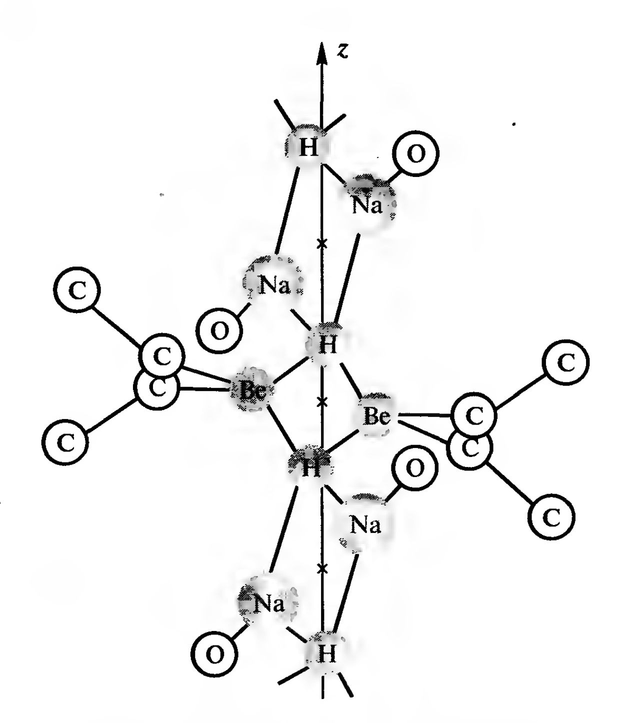


Рис. 5.9. Кристаллическая структура эфирата полимерного гидридодиэтилбериллата натрия $[Et_2ONaHBeEt_2]_n$ (выделены две особенности структуры (см. текст)).

$4BeMe_2 + 4Bu^tOH \xrightarrow{-4CH_4} (MeBeOBu^t)_4$

$2BeMe_2 + 2Be(OBu^t)_2 \rightleftharpoons (MeBeOBu^t)_4$

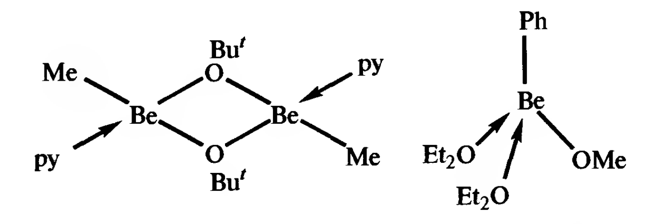
$4BeMe_2 + 2Bu^tOOBu^t \rightarrow (MeBeOBu^t)_4$

$4BeMe_2 + 4Me_2C{=}O \rightarrow (MeBeOBu^t)_4$

Используют также раскрытие цикла этиленоксида:

$4BeMe_2 + 4CH_2{-}CH_2(O) \rightarrow (MeBeOPr^n)_4$

Эти соединения часто тетрамерны и, возможно, имеют кубаноподобную структуру, найденную для цинкового аналога $(MeZnOMe)_4$. Алкоголяты метилбериллия $(MeBeOR')_4$ — химически активные легкоплавкие соединения (т. пл. равны 25, 30, 40, 136 и 93 °С для R' = Me, Et, Pr^n, Pr^i и Bu^t соответственно). Объемные заместители могут уменьшить степень олигомеризации, например с образованием тримерного $(EtBeOCEt_3)_3$, а взаимодействие с координирующими растворителями или сильными лигандами приводит к деполимеризации, например с образованием димерного $(MeBeOBu^t \cdot py)_2$ или мономерного $PhBeOMe \cdot 2Et_2O$:



Реакции диалкилов бериллия с избытком спирта приводят к образованию алкоголятов $Be(OR)_2$. Метилат и этилат нерастворимы и, возможно, полимерны, а *трет*-бутилат (т. пл. 112 °С) хорошо растворим в виде тримера в бензоле или гексане. Предположительно, его структура

$Bu^tO{-}Be(\mu\text{-}OBu^t)_2Be(\mu\text{-}OBu^t)_2Be{-}OBu^t$

содержит атомы бериллия с КЧ 3 и 4, что согласуется с двумя сигналами протонов в спектре ЯМР с τ 8,60 и 8,75 и соотношением интенсивностей 2 : 1. (Точно такая же структура была определена методом рентгеноструктурного анализа для «изоэлектронного» линейного тримера $[Be(NMe_2)_2]_3$ [33].)

Бериллий образует ряд циклопентадиенильных комплексов $[Be(\eta^5\text{-}C_5H_5)Y]$, где Y = H, Cl, Br, Me, –C≡CH или BH_4. Все они имеют ожидаемую симметрию C_{5v} (рис. 5.10, *а*). Если *пентагапто*-циклопентадиенильная группа (т. 2, с. 276) предоставляет для связывания пять электронов, то все эти комплексы бериллия являются 8-электронными, что соответствует правилу октета для элементов первого короткого периода [34]. Известно также бис(циклопентадиенильное) соединение (т. пл. 59 °С), впервые полученное Э. Фишером и Г. Гофманном в 1959 г., структура которого не относится к типу ферроцена (т. 2, с. 278). Причина, по-видимому, в том, что для этого валентная оболочка бериллия должна содержать 12 электронов. В действительности комплекс имеет симметрию C_s и формулу $[Be(\eta^1\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$, как показано на рис. 5.10, *б* [35]. В этом соединении σ-связь Be–C значительно короче, чем пять других связей Be–C и наблюдается некоторое различие в расстояниях С–С в σ-связанной циклопентадиенильной группе. Все атомы Н находятся в одной плоскости с кольцами, кроме одного — соседнего со связью $Be{-}C_\sigma$. В свободной молекуле в газовой фазе плоскости двух циклопентадиенильных колец непараллельны, последние расчеты [36] указывают на диэдральный угол между кольцами 117°, расстояния $Be{-}C_\sigma$ 0,172 нм, $Be{-}C_\sigma$ 0,187 нм и угол $Be{-}C_\sigma{-}H$ 108°.

Известны также пентаметилциклопентадиенильные производные, например $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)BeCl]$, взаимодействие которого с $LiPBu^t_2$ в Et_2O при –78 °С с высоким выходом дает бесцветные кристаллы $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)BePBu^t_2]$ [37]. Здесь дибутилфосфидо-группа действует как одноэлектронный лиганд, образуя с Be ковалентную связь длиной 0,2083 нм почти перпендикулярно плоскости C_5; угол $P{-}Be{-}C_5$(центр) равен 168,3°. Интересно, что расстояние $Be{-}C_5$(центр) (0,148 нм) заметно короче, чем в $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)BeMe]$ (0,1907 нм), что указывает на более сильное связывание в пентаметильном производном. Так как ядро бериллия имеет спин 3/2, сигнал в спектре ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ представляет собой квартет 1 : 1 : 1 : 1 с константой спин-спинового взаимодействия $^1J_{Be-P}$ 50,0 Гц; это значение на порядок больше, чем соответствующая величина для аддуктов бериллия с двухэлектронными основаниями Льюиса — третичными фосфинами.

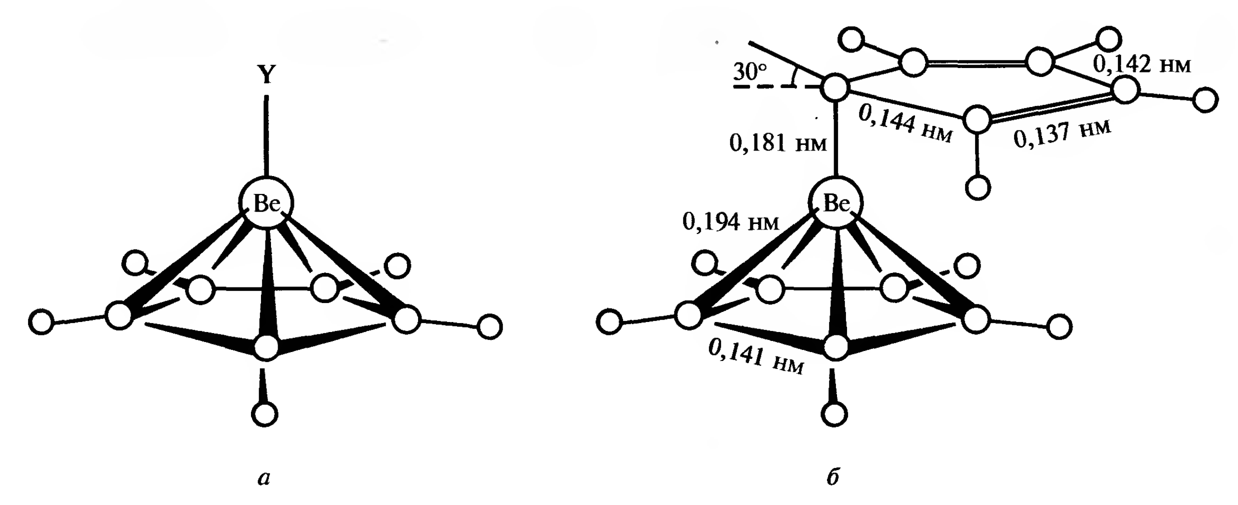


Рис. 5.10. Циклопентадиенильные производные бериллия: *а* — структура $[Be(\eta^5\text{-}C_5H_5)Y]$; *б* — структура $[Be(\eta^1\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$ при –120 °С (см. текст).

Магний [31]

Диалкилы и диарилы магния, хотя и хорошо известны, но относительно мало изучены по сравнению с реактивами Гриньяра RMgX. Диалкилы (и диарилы) удобно получать реакцией LiR (LiAr) с реактивами Гриньяра или взаимодействием HgR_2 ($HgAr_2$) с металлическим магнием (иногда в присутствии эфира). В промышленных масштабах можно использовать реакцию алкенов с MgH_2 или с магнием в присутствии H_2 при 100 °С и повышенном давлении:

$$LiR + RMgX \xrightarrow{Et_2O} MgR_2 + LiX$$

$$HgR_2 + Mg \xrightarrow{Et_2O} MgR_2 + Hg$$

$$2C_2H_4 + H_2 + Mg \xrightarrow[100\,°C]{\text{давление}} MgEt_2$$

Удобный лабораторный метод — сдвиг равновесия Шленка в растворе Гриньяра (с. 132) добавлением диоксана для осаждения комплекса $MgX_2 \cdot diox$; это позволяет выделить MgR_2 осторожным удалением растворителя при пониженном давлении:

$$2RMgX \rightleftharpoons MgR_2 + MgX_2 \xrightarrow{C_4H_8O_2} MgR_2 + MgX_2 \cdot C_4H_8O_2$$

Соединение $MgMe_2$ представляет собой нелетучий полимер, нерастворимый в углеводородах и лишь немного растворимый в эфире. Его структура очень похожа на структуру $BeMe_2$ (с. 128); геометрические параметры таковы: Mg–C 0,224 нм, Mg–C–Mg 75°, C–Mg–C 105°, Mg···Mg 0,272 нм и C···C (поперек мостика) 0,357 нм. Точно такие же мостиковые группы найдены в димерном Al_2Me_6 (с. 246) и в мономерном соединении $Mg(AlMe_4)_2$, которое может быть получено прямой реакцией $MgMe_2$ с Al_2Me_6:

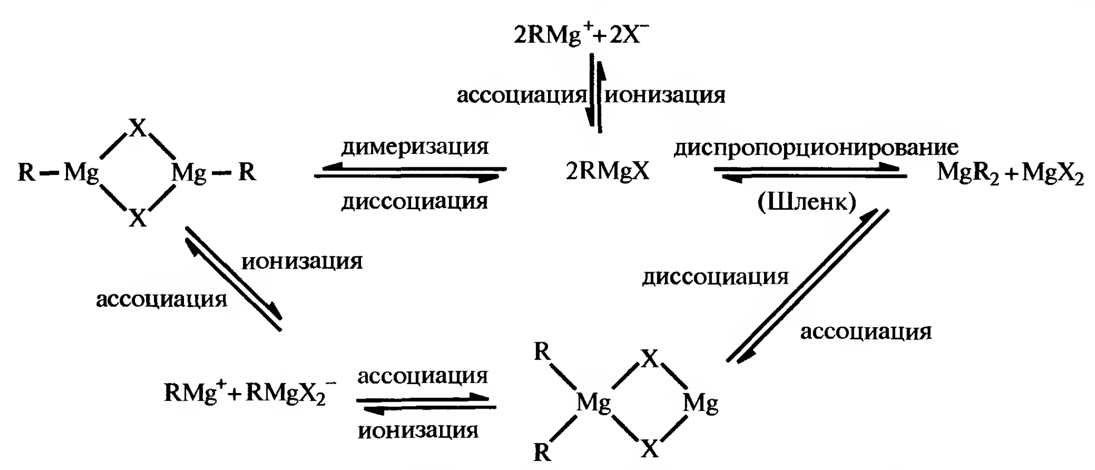
Соединение $MgEt_2$ и более высокие гомологи очень похожи на $MgMe_2$, но они разлагаются при более низкой температуре (175–200 °С вместо ~250 °С), давая соответствующий алкен и MgH_2 по реакции, обратной реакции их получения. Похож на них и $MgPh_2$; он нерастворим в бензоле, растворяется в эфире с образованием мономерного комплекса $MgPh_2 \cdot 2Et_2O$ и разлагается при 280 °С на дифенил (Ph_2) и металлический магний. Подобно $BePh_2$ он реагирует с избытком LiPh с образованием бесцветного комплекса $Li[MgPh_3]$.

Первое соединение магния с силильными заместителями $[Mg(SiMe_3)_2] \cdot (-CH_2OMe)_2$ было выделено в 1977 г. [38]; его получили в виде бесцветных самовоспламеняющихся кристаллов по реакции бис(триметилсилил)ртути с порошком магния в 1,2-диметоксиэтане. Позднее [39] было получено в виде несольватированного кристаллического мономера производное более объемистого бис{трис(триметилсилил)метила} $[Mg\{C(SiMe_3)_3\}_2]$. Это первый пример КЧ 2 для атома магния (линейная координация) в твердом веществе, хотя такая геометрия была найдена ранее методом электронографии в газовой фазе для бис(неопентил)магния [40].

Реактивы Гриньяра — самые важные металлоорганические соединения магния и, вероятно, наиболее широко используемые металлоорганические реагенты благодаря легкости получения и синтетической разносторонности. Несмотря на это, их строение в растворе до последнего времени оставалось неясным [41]. Теперь установлено, что растворы реактивов Гриньяра могут содержать разнообразные химические частицы, находящиеся в подвижном равновесии, положение которого зависит по крайней мере от пяти факторов: 1) пространственного и электронного строения алкильной (или арильной) группы R; 2) природы галогена X (размер, электронодонорные свойства и т.д.); 3) природы растворителя (Et_2O, ТГФ, бензол и т.д.); 4) концентрации; 5) температуры. Наличие тех или иных частиц также зависит от присутствия следов примесей, таких как H_2O или O_2. Если в первом приближении пренебречь сольватацией, то совокупность равновесий в целом можно представить так, как показано на схеме. Таким образом, «мономерный» (сольватированный) RMgX может диспропорционировать на MgR_2 и MgX_2 в соответствии с равновесием Шленка или димеризоваться до $RMgX_2MgR$. И мономер, и димер могут быть ионизованы, а повторная ассоциация может привести к R_2MgX_2Mg. Следует отметить, что мостиками в этих частицах служат только атомы X.

Доказательства существования этих частиц и равновесий между ними были получены методами колебательной спектроскопии, спектроскопии ЯМР, с помощью определения молекулярной массы, а также изучения радиоизотопного обмена с использованием ^{28}Mg, электропроводности и т. д. В некоторых случаях равновесия могут быть смещены кристаллизацией или добавлением комплексообразующего реагента, например диоксана (с. 131) или NEt_3. Недавно были определены кристаллические структуры некоторых аддуктов такого типа (рис. 5.11). Среди них необычен только сольватированный димер $[(EtMg_2Cl_3(OC_4H_8)_3]_2$, который содержит как тригонально-бипирамидальные (КЧ 5), так и октаэдрические (КЧ 6) группировки магния; при этом четыре атома Cl связывают по два атома Mg, а остальные два атома Cl служат тройными мостиками.

Реактивы Гриньяра, как правило, получают медленным добавлением органического галогенида при интенсивном перемешивании к взвеси магниевых стружек в соответствующем растворителе при полном отсутствии воздуха и влаги. Реакция обычно начинается медленно (после индукционного периода) и может быть инициирована маленьким кристалликом иода, который разрушает защитный слой оксида (гидроксида) на поверхности металла. Реакционная способность RX уменьшается в следующем порядке: I > Br > Cl и алкил > арил. Несмотря на многочисленные исследования, механизм реакции до конца не ясен [42]. Фториды RMgF (R = Me, Et, Bu, Ph) можно синтезировать взаимодействием MgR_2 с мягкими фторирующими агентами, например $BF_3 \cdot OEt_2$, Bu_3SnF или SiF_4 [43]. Границы использования реактивов Гриньяра существенно расширились благодаря недавно разработанному методу получения очень активного магния (восстановлением MgX_2 калием в присутствии KI) [44]. Реактивы Гриньяра широко применяются для синтеза спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, эфиров и амидов; они, вероятно, являются самыми разносторонними реагентами для формирования связей C–C в реакциях с карбанионными (или иногда радикальными [45]) механизмами. Стандартные методики Гриньяра позволяют создавать связи C–N, C–O, C–S (Se, Te) и C–X (см. дополнение 5.5).



Схематическое представление основных равновесий в растворах реактивов Гриньяра, для простоты сольватация частиц не показана.

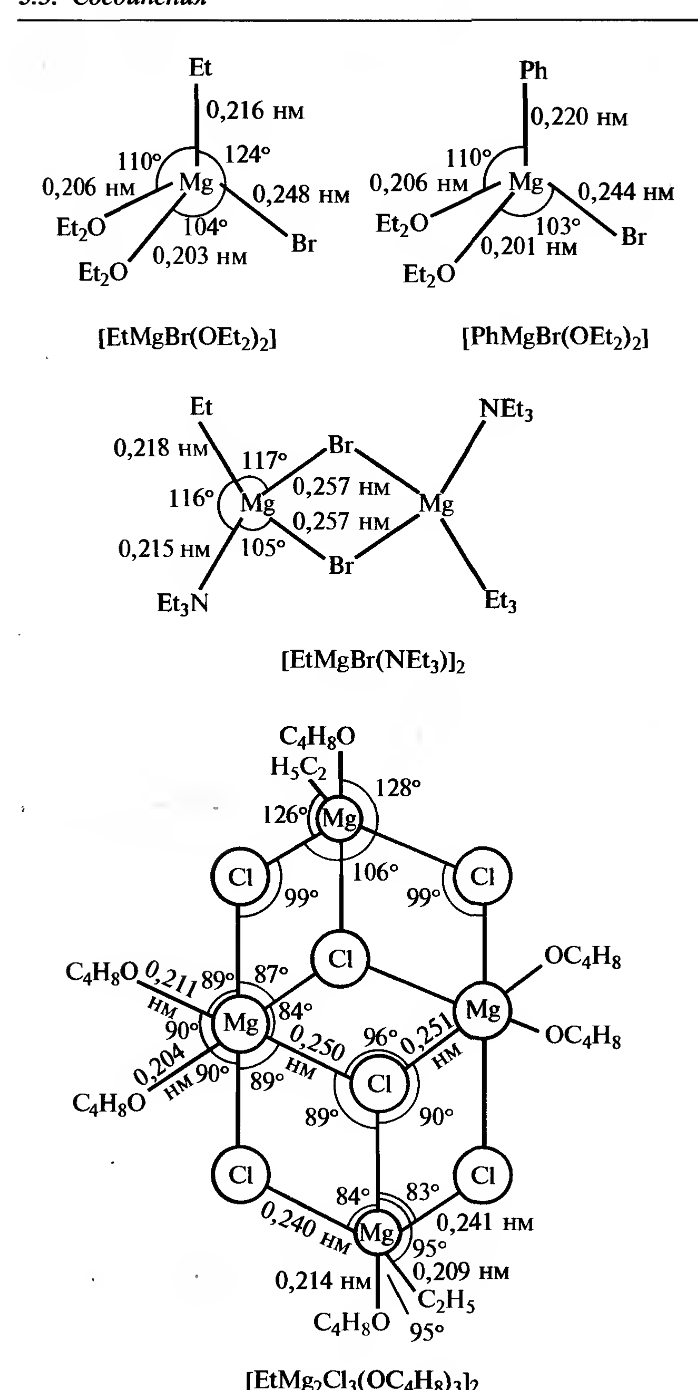


Рис. 5.11. Кристаллические структуры аддуктов реактивов Гриньяра

Родственный класс соединений — алкоголяты алкилмагния. Их можно получить взаимодействием MgR_2 со спиртом или кетоном или реакцией металлического магния с соответствующим спиртом и алкилхлоридом в метилциклогексане, например:

$$4MgEt_2 + 4Bu^tOH \longrightarrow (EtMgOBu^t)_4 + 4C_2H_6$$

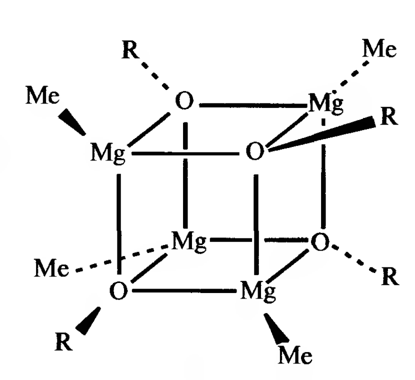
$$2MgMe_2 + 2Ph_2CO \xrightarrow{Et_2O} (MeMgOCMePh_2 \cdot Et_2O)_2$$

$$6Mg + 6Bu^nCl + 3Pr^iOH \longrightarrow (Bu^nMgOPr^i)_3 + 3MgCl_2 + 3C_4H_{10}$$

Как и в случае реактивов Гриньяра, строение и степень ассоциации продукта зависят от размеров органических групп, координирующей способности растворителя и т.д. Это хорошо видно на примере MeMgOR ($R = Pr^n$, Pr^i, Bu^t, $CMePh_2$) в ТГФ, Et_2O и бензоле [46]: высокая координирующая способность тетрагидрофурана способствует образованию сольватированных димеров (А), но препятствует образованию как олигомеров (Б) с относительно слабыми метильными мостиками, так и кубаноподобных структур (В) с относительно слабо связанными тройными кислородными мостиками.

А. Сольватированный димер

Б. Линейный олигомер (возможно образование различных изомеров, включая мостики Mg(OR)(Me)Mg и т.д.)



В. Кубаноподобный тетрамер (несольватированый)

Напротив, в более слабо координирующем растворителе Et_2O могут образоваться мостики Me и μ_3-OR, что приводит к линейным олигомерам

Дополнение 5.5. Применение реактивов Гриньяра в синтетической химии

Виктор Гриньяр (1871–1935) в 1900 г. показал, что магний реагирует с алкилгалогенидами в абсолютном эфире при комнатной температуре с образованием растворимых в эфире магнийорганических соединений. Использование этих реагентов для синтеза кислот, спиртов и углеводородов стало темой его докторской диссертации в университете Лиона в 1901 г., а дальнейшие исследования синтетических возможностей реактивов Гриньяра принесли ему в 1912 г. Нобелевскую премию по химии. В настоящее время область их применения огромна. Необыкновенная разносторонность магнийорганических соединений очевидна из следующего короткого обзора.

С помощью стандартных методик RMgX превращают в ROH, RCH_2OH, RCH_2CH_2OH и практически неограниченное число вторичных и третичных спиртов:

$$RMgX + O_2 \longrightarrow ROOMgX \xrightarrow{RMgX} 2ROMgX \xrightarrow{\text{кислота}} 2ROH$$

$$RMgX + HCHO \longrightarrow RCH_2OMgX \xrightarrow{\text{кислота}} RCH_2OH$$

$$RMgX + \underset{\text{O}}{CH_2\text{—}CH_2} \longrightarrow RCH_2CH_2OMgX \xrightarrow{\text{кислота}} RCH_2CH_2OH$$

$$RMgX + R'CHO \longrightarrow RR'CHOMgX \xrightarrow{\text{кислота}} RR'CHOH$$

$$RMgX + R'COR'' \longrightarrow RR'R''COMgX \xrightarrow{\text{кислота}} RR'R''COH$$

Подобным методом получают альдегиды и карбоновые кислоты, содержащие на один атом углерода больше, чем R, а также кетоны, амиды и простые эфиры. Реакция всегда протекает в направлении возможной атаки карбаниона на ненасыщенный атом C:

$$RMgX + HC(OEt)_3 \xrightarrow{\text{кислота}} RCH(OEt)_2 \xrightarrow{\text{кислота}} RCHO$$

$$RMgX + CO_2 \longrightarrow RCO_2MgX \xrightarrow{\text{кислота}} RCO_2H$$

$$RMgX + R'CN \longrightarrow [RR'C{=}NMgX] \xrightarrow{\text{кислота}} RR'C{=}O$$

$$RMgX + R'NCO \longrightarrow [RCNR'(OMgX)] \xrightarrow{\text{кислота}} RC(O)NHR'$$

$$RMgX + EtOCOCl \longrightarrow [RC(OEt)Cl(OMgX)] \xrightarrow{\text{кислота}} RCO_2Et$$

Реактивы Гриньяра быстро гидролизуются водой или кислотами с образованием исходного углеводорода RH, но эта реакция редко используется в синтезе. Углеводороды можно также получить нуклеофильным замещением галогенид-иона в активном алкилгалогениде, например:

$$MeMgCl + {>}C{=}CHCH_2Cl \longrightarrow {>}C{=}CHCH_2Me + MgCl_2$$

Однако одновременно посредством свободнорадикального процесса могут образовываться другие продукты, особенно в присутствии каталитических количеств $CoCl_2$ или CuCl:

$$2\,{>}C{=}CHCH_2Cl \xrightarrow[CoCl_2]{MeMgCl} {>}C{=}CHCH_2CH_2CH{=}C{<}$$

$$2\,{>}C{=}C{<}_{MgX} \xrightarrow{CuCl,\ \text{ТГФ}} {>}C{=}C{<}_{C=C<}$$

Аналогично, реактивы Гриньяра с R=Ar под действием MCl_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) вступают в свободнорадикальные реакции «сами с собой», например:

$$2PhMgBr + CrCl_2 \longrightarrow 2\text{“}MgBrCl\text{”} + [\cdot C_6H_5{-}Cr{-}C_6H_5\cdot]$$

$$Ph_2 + Cr \xleftarrow{\text{нагревание}} C_6H_5{-}C_6H_5 \cdot Cr$$

Алкены можно синтезировать из альдегидов или кетонов с использованием реактива Гриньяра, полученного из CH_2Br_2:

$$CH_2(MgBr)_2 + RR'C{=}O \longrightarrow [RR'C(OMgBr)(CH_2MgBr)] \longrightarrow RR'C{=}CH_2 + MgO + MgBr_2$$

Можно получить соединения со связями C–N: первичные амины из хлорамина или O-метилгидроксиламина, азосоединения — из солей арилдиазония:

$$RMgX + ClNH_2 \longrightarrow RNH_2 + \text{“}MgClX\text{”}$$

$$RMgX + MeONH_2 \longrightarrow RNH_2 + MeOMgX$$

$$RMgX + [ArN_2]X \longrightarrow RN{=}NAr + MgX_2$$

Связи углерод–кислород можно создать, используя малоинтересное (с точки зрения синтеза) превращение RMgX в ROH (первая из перечисленных в дополнении реакций). Прямой кислотный гидролиз пероксосоединения RCOOMgX приводит к образованию гидропероксида RCOOH. Связь углерод–сера в тиолах или тиоэфирах может быть создана с использованием S_8; аналогичные реакции известны также для селена и теллура:

$$RMgX + S_8 \longrightarrow RS_xMgX \xrightarrow{RMgX} RSMgX$$

$$RSMgX \xrightarrow{\text{кислота}} RSH + MgX_2$$

$$RSMgX \xrightarrow{RMgX} R_2S + MgX_2 + Mg$$

$$RSMgX \xrightarrow{R'I} RSR' + \text{“}MgIX\text{”}$$

Образование связи C–X обычно не представляет проблемы, однако если обычный обмен галогена не удается, бывает удобно использовать метод Гриньяра. Так, Me_3CCH_2Cl нельзя иодировать с помощью NaI или подобных реагентов, однако при прямом иодировании соответствующего реактива Гриньяра превращение протекает легко:

$$Me_3CCH_2MgCl + I_2 \longrightarrow Me_3CCH_2I + \text{“}MgClI\text{”}$$

Другие примеры оригинального применения реактивов Гриньяра можно найти во многих книгах по синтетической органической химии. Большинство последних работ в этой области обсуждается в специальном выпуске [*Bull. Soc. Chim. France*, 1972, 2127–2186], посвященном столетию Виктора Гриньяра.

и кубанам, если группы OR не слишком велики. Так, если $R = CMePh_2$, олигомеризация и образование кубана не происходят, и $MeMgOCMePh_2$ даже в Et_2O существует лишь в виде сольватированного димера. В бензоле при $R = Bu^t$ и Pr^i образуются кубановые тетрамеры, а в случае Pr^n получается олигомер, состоящий из 7–9 мономерных звеньев. Сильная зависимость строения продукта от энергии сольватации, энергии решетки и относительной координирующей способности входящих в него атомов и групп будет неоднократно рассматриваться в последующих главах.

Дициклопентадиенилмагний $[Mg(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ (т. пл. 176 °C) может быть получен с хорошим выходом прямой реакцией магния и циклопентадиена при 500–600 °C. Он активно взаимодействует с

воздухом, влагой, CO_2, CS_2, а также реагирует с галогенидами переходных металлов с образованием циклопентадиенилов переходных элементов. Он имеет заторможенную (D_{5d}) сэндвичевую структуру (ср. с ферроценом, т. 2, с. 436) с расстояниями Mg–C 0,230 нм и C–C 0,139 нм [47]. Связь считается промежуточной между ионной и ковалентной, но реальное разделение зарядов между центральным атомом и циклами пока еще не установлено.

Кальций, стронций и барий [31, 48]

Металлоорганические соединения кальция, стронция и бария намного более реакционноспособны, чем аналогичные соединения магния, и до последнего времени были менее изучены. Например, магнийорганическим соединениям и реагентам посвящено около 50 тыс. опубликованных работ, а триаде более тяжелых элементов — менее 1% от этого числа. Многие различия в реакционной способности являются следствием бо́льших радиусов катионов (Ca^{2+} 0,100, Sr^{2+} 0,118, Ba^{2+} 0,135 нм) по сравнению с Mg^{2+} (0,072 нм). Меньшее отношение заряд : радиус приводит к усилению ионного характера связывания и, следовательно, к увеличению кинетической лабильности лигандов. Определенную роль играет также координационная ненасыщенность. Металлоорганические соединения щелочноземельных элементов больше напоминают по своему поведению соединения двухвалентных лантанидов, имеющих близкий радиус (Yb^{2+} 0,102, Eu^{2+} 0,117, Sm^{2+} 0,122 нм), чем соединения магния. В связи с этим становится ясно, что устойчивость будет выше при использовании крупных лигандов. Исследования показали, что в подходящих условиях (часто при низкой температуре) при использовании HgR_2 могут быть получены активные соединения MR_2 (M = Ca, Sr, Ba; R = Me, Et, аллил, Ph, $PhCH_2$ и т.д.). Известны также соединения типа RCaI (R = Bu, Ph, толил), которые можно выделить в кристаллическом виде.

Дициклопентадиенилкальций (и стронций) может быть получен прямой реакцией металла или с $[Hg(C_5H_5)_2]$, или с самим *цикло*-C_5H_6. Циклопентадиен реагирует также с CaC_2 в жидком NH_3 с образованием $[Ca(C_5H_5)_2]$ и HC≡CH. Бариевый аналог $[Ba(C_5H_5)_2]$ лучше образуется (хотя все равно с малым выходом) при взаимодействии *цикло*-C_5H_6 с BaH_2. Строение $[Ca(C_5H_5)_2]$ уникально [49]. Каждый атом Ca окружен четырьмя плоскими циклопентадиенильными кольцами, а структура в целом включает сложное обобществление колец, которые объединяют разные атомы Ca. Координационное окружение одного атома Ca показано на рис. 5.12. Два кольца (A и C) η^5-координированы, все расстояния Ca–C равны 0,275 нм. Третье кольцо (B) η^3-координировано, одно расстояние Ca–C равно 0,270, два — 0,279 и два более длинных — 0,295 нм. Эти три полигапто-кольца (A, B, C) расположены таким образом, что их центры приблизительно образуют треугольник вокруг атома Ca. Четвертое кольцо (A′) η^1-координировано и образует только одну связь Ca–C (0,310 нм). Эта связь перпендикулярна плоскости, образованной центрами трех других колец. Данная структура является первым примером одновременного присутствия η^5-, η^3- и η^1-C_5H_5. На самом деле структура еще сложнее из-за мостикового (через кольца) связывания между соседними атомами Ca. Например, кольцо A (и A′) одновременно образует η^5-связь с одним атомом Ca (0,248 нм от центра кольца) и η^1-связь с другим на противоположной стороне кольца, а кольцо C образует пентагаптосвязи с двумя атомами Ca, каждый из которых находится на расстоянии 0,260 нм от плоскости кольца.

Замена лиганда C_5H_5 более крупным C_5Me_5 приводит к увеличению растворимости, летучести и кинетической устойчивости соединения. Все три комплекса $[M(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$ образуются с выходом более 65% в реакции NaC_5Me_5 (или KC_5Me_5) с соответствующим дииодидом MI_2 в диэтиловом эфире или ТГФ с последующим удалением координированного эфира (или ТГФ) кипячением продукта в толуоле. Комплекс $[Ca(C_5Me_5)_2(thf)_2]$

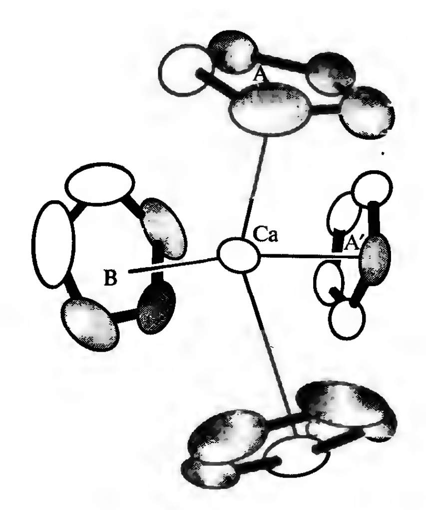


Рис. 5.12. Координационное окружение атома Ca в полимерном $[Ca(C_5H_5)_2]$; показаны два η^5-, η^3- и η^1-связывания (см. текст)

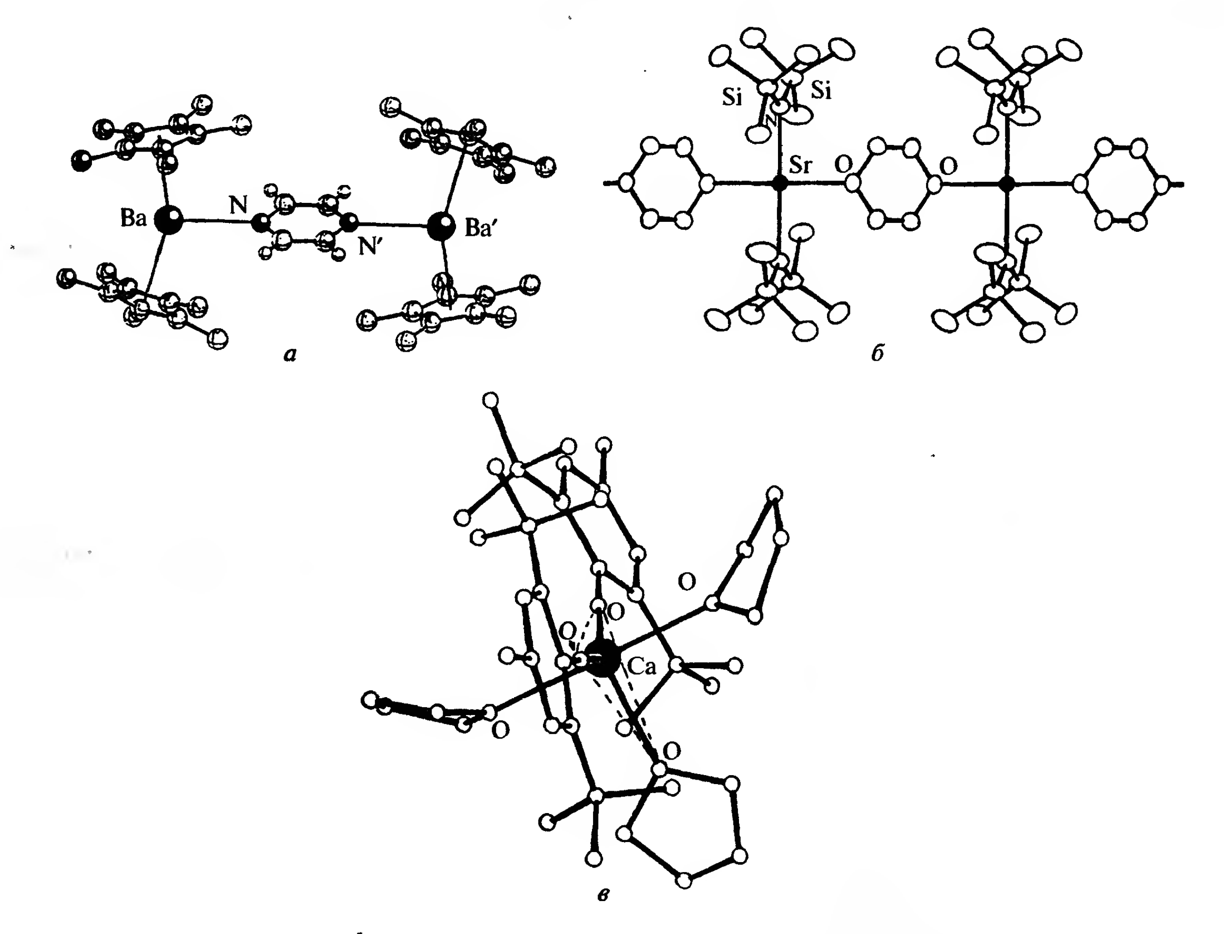


Рис. 5.13. Строение комплекса $[\{Ba(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2\}_2(\mu\text{-}1,4\text{-}C_4H_4N_2)]$, в котором мостиковый лиганд пиразин связывает два изогнутых фрагмента $\{BaCp^*_2\}$, образуя центросимметричный аддукт с линейным расположением четырех атомов BaNNBa (*а*). Полимерная структура [*транс*-$Sr(NR_2)_2(\mu\text{-}1,4\text{-}C_4H_8O_2)$] ($R = SiMe_3$) с диоксановыми мостиками и плоско-квадратной геометрией координационного окружения атомов стронция (КЧ 4) (*б*). 5-Координационный тригонально-бипирамидальный комплекс $[Ca(OAr)_2(thf)_3]$ ($Ar = C_6H_2\text{-}2,6\text{-}Bu^t_2\text{-}4\text{-}Me$) с одним экваториальным и двумя аксиальными лигандами thf (*в*)

получен с выходом 48% в реакции C_5HMe_5 и $Ca(NH_2)_2$ в жидком аммиаке. Большая устойчивость этих комплексов позволила впервые определить (в газовой фазе) строение молекулярных стронций- и барийорганического соединений [50], а также кристаллическую структуру барийорганического соединения [51]. Сравнение показывает, что угол, образованный центрами двух циклов C_5Me_5 и атомом металла в газовой фазе почти не меняется для трех элементов (154±4°), однако понижается до 131,0° в кристаллическом $[Ba(C_5Me_5)_2]$. Теоретическое обоснование таких значений углов, особенно в газовой фазе, не очевидно [48].

Попыткам получить моно(циклопентадиенил)-производные нередко мешает равновесие Шленка (см. с. 132), однако разумный выбор лигандов, растворителя и т.д. иногда позволяет выделить такие соединения, например центросимметричный димерный комплекс с галогенидными мостиками $[\{(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Ca(\mu\text{-}Cl)(thf)_2\}_2]$ (кристаллизуется из толуола). Комплекс изоструктурен аналогичному димерному органическому производному самария(II) [52].

Другие интересные структуры металлоорганических и родственных комплексов тяжелых элементов 2-й группы включают центросимметричный пиразиновый аддукт $[\{Ba(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2\}_2(\mu\text{-}1,4\text{-}C_4H_4N_2)]$ (рис. 5.13, *а*) [48], плоско-квадратный комплекс стронция [*транс*-$Sr(NR_2)_2(\mu\text{-}1,4\text{-}C_4H_8O_2)$] ($R=SiMe_3$) (рис. 5.13, *б*) [53] и 5-координационный тригонально-бипирамидальный комплекс кальция $[Ca(OAr)_2(thf)_3]$ ($Ar = C_6H_2\text{-}2,6\text{-}Bu^t_2\text{-}4\text{-}Me$) (рис. 5.13, *в*) [54].

Литература

1 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, 6th edn., Journal of Chemical Education, Easton, Pa, 1956, 910 pp.

2 J. Schubert, Beryllium, berylliosis, Chap. 34 (1958), in *Chemistry in the Environment*, pp. 321–327, Readings from *Scientific American*, W.H. Freeman, San Francisco, 1973.

3 K.K. Turekian, Elements, geochemical distribution of, *McGraw Hill Encyclopedia of Science and Technology*, Vol. 4, pp. 627–630, 1977.
4 H.J. Rose, G.A. Jones, *Nature*, **307**, 245–247 (1984).
5 W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH, New York, 1989, pp. 231–246.
6 P. Kastner, R. Hoppe, *Naturwiss*, **61**, 79 (1974).
7 L.A. Harris, H.L. Yankel, *Acta Cryst.*, **22**, 354–360 (1967).
8 R.A. Howie, A.R. West, *Nature*, **259**, 473 (1976). D. Schuldt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **578**, 119–132 (1989); **594**, 87–94 (1991).
9 M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, T. Popp, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **595**, 217–223 (1991).
10 R.P. Ziebarth, J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1132–1139 (1988). J. Zhang, J.D. Corbett, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **598/599**, 363–370 (1991).
11 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. Т. 3, с. 475. — М.: Мир, 1988.
11а S.R. Drake, D.J. Otway, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, *Polyhedron*, **11**, 1995–2007 (1992).
12 G.J. Brendel, E.M. Marlett, L.M. Niebylski, *Inorg. Chem.*, **17**, 3589–3592 (1978).
13 K. Brendhaugen, A. Haarland, D.P. Novak, *Acta Chem. Scand.*, **A29**, 801–802 (1975).
14 D.F. Gaines, J.L. Walsh, D.F. Hillenbrand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 224–225 (1977).
15 D.S. Marynick, W.N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **11**, 820–823 (1972). D.S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6876–6880 (1979). [См. также результаты вычислений высокого уровня в J.F. Stanton, W.N. Lipscomb, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5726–5734 (1988).]
16 R.L. DeKock, M.A. Peterson, L.A. Timmer, E.J. Baerends, P. Vernooijs, *Polyhedron*, **9**, 1919–1934 (1990) (и ссылки из этой статьи). D.M. Hassett, C.J. Marsden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 667–669 (1990).
17 R.J. Gillespie, *Chem. Soc. Revs.*, **21**, 59–69 (1992).
18 E.T. Rietschel, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **368**, 62–72 (1969).
19 D.A. Everest, Beryllium, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, pp. 531–590 Pergamon Press, Oxford (1973).
20 R.D. Goodenough, V.A. Stenger, Magnesium, calcium, strontium, barium, radium, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, pp. 591–664 (1973).
21 N.-G. Vannerberg, *Prog. Inorg. Chem.*, **4**, 125–197 (1962).
22 R.S. Boynton, *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, 2nd edn., Wiley, Chichester, 1980, 579 pp.
23 D. Barr, A.T. Brooker, M.J. Doyle, S.R. Drake, P.R. Raithby, R. Snaith, D.S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 893–895 (1989).
24 См. [38] и [66] из гл. **4**.
25 J.D. Owen, J.N. Wingfield, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 318–319 (1976).
26 W.S. Rees, D.A. Moreno, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1759–1760 (1991).
27а W.E.C. Wacker, *Magnesium and Man*, Harvard University Press, London, 1980.
27б M.N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, Wiley, London, 1972, Chap. 8, pp. 256–282.
27в G.L. Eichhorn (ed.), *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1973, 2 Vols., 1263 pp.
27г B.S. Cooperman, Chap. 2 in H. Sigal (ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 5, Dekker, New York, 1976, pp. 80–125.
27д K.S. Rajan, R.W. Colburn, J.M. Davis, Chap. 5 in H. Sigal (ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 6, Dekker, New York, 1976, pp. 292–321. См. также F.N. Briggs, R.J. Solaro, Chap 6, pp. 324–398 (в этом же томе).
27е H. Scheer, *Chlorophylls*, CRC Press, Boca Raton, 1991.
28 M. Calvin, The path of carbon in photosynthesis, *Nobel Lectures in Chemistry 1942–1962*, Elsevier, Amsterdam, 1964, 618–644.
29 G.E. Coates, M. L.H. Green, K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 1, *The Main Group Elements*, 3rd edn., Chap. II, Group II, pp. 71–121, Methuen, London, 1967.
30 N.A. Bell, Chap. 3, Beryllium in G. Wilkinson, F. G.A. Stone, E.W. Abel (eds.) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, pp. 121–153.
31 W.E. Lindsell, Chap. 4, Mg, Ca, Sr, Ba, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (eds.) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, pp. 155–252.
32 G.W. Adamson, H.M.M. Shearer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 240 (1965).
33 J.L. Atwood, G.D. Stucky, *Chem. Comm.*, 1169–1170 (1967).
34 E.D. Jemmis, S. Alexandratos, P. v. R. Schleyer, A. Streitwieser, H.F. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5695–5700 (1978).
35 C.-H. Wong, T.-Y. Lee, K.-J. Chao, S. Lee, *Acta Cryst.*, **B28**, 1662–1665 (1972); C. Wong, T.Y. Lee, T.J. Lee, T.W. Chang, C.S. Liu, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 667–673 (1973).
36 D.S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1436–1441 (1977). См. также J.B. Collins, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.*, **16**, 152–155 (1977).
37 J.L. Atwood, S.G. Bott, R.A. Jones, S.U. Koschmieder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 692–693 (1990).
38 L. Rösch, Angew. *Chem. Int. Edn. Engl.*, **16**, 247–248 (1977).
39 S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, C.A. McGeary, J.D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 273–274 (1989).
40 E.C. Ashby, L. Fernholt, A. Haaland, R. Seip, R.C. Smith, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **34**, 213–217 (1980).
41 E.C. Ashby, *Qt. Rev.*, **21**, 259–285 (1967).
42 H.R. Rogers, C.L. Hill, Y. Fujiwara, R.J. Rogers, H.L. Mitchell, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 217–226 (1980), и три следующих статьи, pp. 226–243.
43 E.C. Ashby, J. Nackashi, *J. Organometal. Chem.*, **72**, 203–211 (1974).
44 R.D. Rieke, S.E. Bales, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1775–1781 (1974).
45 C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6846–6850 (1988).
46 E.C. Ashby, J. Nackashi, G.E. Parris, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3162–3171 (1975).
47 W. Bünder, E. Weiss, $[Mg(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$, *Organometal. Chem.*, **92**, 1–6 (1975).
48 T.P. Hanusa, *Polyhedron*, **9**, 1345–1362 (1990).
49 R. Zerger, G. Stucky, *J. Organometal. Chem.*, **80**, 7–17 (1974).
50 R.A. Andersen, R. Blom, C.J. Burns, H.V. Volden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1045–1046 (1988).
51 R.A. Williams, T.P. Hanusa, J.C. Huffman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1045–1046 (1988).
52 W.J. Evans, J.W. Grate, H.W. Choi, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 941–946 (1985).
53 F.G.N. Cloke, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 724–726 (1991).
54 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lavless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1141–1142 (1990).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											**5 B**	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

6 Бор

6.1. Введение

Бор — уникальный и удивительный элемент. В течение многих лет он ставил перед учеными и практиками труднейшие вопросы, что стимулировало к проведению дальнейших исследований не только химиков-синтетиков и теоретиков, но и химиков-инженеров и технологов. Бор — единственный неметалл в 13-й группе периодической системы, он имеет много общего со своим соседом углеродом и проявляет диагональное сходство с кремнием. Так, подобно углероду и кремнию он обладает замечательной способностью образовывать ковалентные молекулярные соединения, однако резко отличается от них меньшим числом валентных электронов по сравнению с числом валентных орбиталей; такую ситуацию иногда называют дефицитом электронов. Этот эффект играет важнейшую роль в химии бора.

Бура была известна с древнейших времен, ее использовали для изготовления глазурей и твердых (боросиликатных) стекол. Ряд исследований в течение XVIII в. привел в конце концов к выделению в 1808 г. Г. Дэви, Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром очень загрязненного бора и только в 1892 г. А. Муассан получил образцы с чистотой 95–98% восстановлением B_2O_3 магнием. Высокочистый бор (>99%) — это продукт XX в., а различные кристаллические формы были получены лишь в последние несколько десятилетий, что связано с тугоплавкостью простого вещества и быстрым взаимодействием при высокой температуре с азотом, кислородом и большинством металлов. Английское название элемента *boron* было предложено Дэви; оно указывает на источник элемента и его сходство с углеродом: *bor*(ax + carb)*on*.

Бор сравнительно мало распространен во Вселенной (с. 22). Его содержание в горных породах составляет $9 \cdot 10^{-4}$%, так что он менее распространен, чем литий ($1{,}8 \cdot 10^{-3}$%) или свинец ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$%), и близок по распространенности к празеодиму ($9{,}1 \cdot 10^{-4}$%) и торию ($8{,}1 \cdot 10^{-4}$%). Он существует почти исключительно в виде боратных минералов или боросиликатов. Промышленные месторождения редки, но могут быть очень обширными (Калифорния, Турция; см. дополнение 6.1). Отдельные месторождения имеются в бывшем Советском Союзе, Тибете и Аргентине.

По структурному разнообразию боратные минералы (с. 196) уступают лишь силикатам (с. 326). Еще сложнее структуры боридов металлов и разнообразных аллотропных модификаций самого бора. Все сказанное выше, а также уникальные особенности (строение, характер связей) бороводородов обусловливают необходимость рассматривать бор в отдельной главе. Анализ общих закономерностей в пределах группы и сравнение химии бора с химией металлических элементов 13-й группы (Al, Ga, In, Tl) отложим до следующей главы.

6.2. Бор [1]

6.2.1. Выделение и очистка простого вещества

Существует четыре основных способа выделения бора из его соединений.

1) Восстановление металлами при высокой температуре, например экзотермическая реакция

$$B_2O_3 + 3Mg \longrightarrow 2B + 3MgO$$

(бор Муассана, чистота 95–98%)

Дополнение 6.1. Боратные минералы

Важнейшие месторождения боратных минералов находятся в областях прежней вулканической активности и образовались из вод горячих источников. Первым обычно кристаллизуется минерал улексит $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$, однако он часто смешан с небольшим количеством буры $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ (с. 197). Последующее выветривание (например, в пустыне Мохаве в Калифорнии) приводит к выщелачиванию его поверхностными водами, при этом образуется менее растворимый минерал колеманит $Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$ (с. 197). Выщелоченная (вторичная) бура либо вновь накапливается, либо подвергается другим изменениям с образованием новых вторичных минералов, таких как промышленно важный кернит $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ в Калифорнии. Это самое крупное в мире месторождение боратов (его длина 65 км, ширина 1,5 км и толщина 25–50 м) состоит на ~75% из гидратированных тетраборатов натрия (бура и кернит). Мировые запасы (в пересчете на B_2O_3) превышают 315 млн т (Турция — 45%, США — 21%, Казахстан — 17%, Китай — 8,6%, Аргентина — 7,3%). В 1990 г. мировая добыча боратов составила 2,67 млн т. В последние два десятилетия быстро развивается производство в Турции, уже обогнавшей США (1,2 и 1,09 Мт соответственно в 1990 г.). Другие производители (10^3 т): бывший СССР — 175, Чили — 132, Китай — 27, Аргентина — 26, Перу — 18.

Из этих минералов производят следующие химические продукты: а) оксиды бора, борную кислоту и бораты, б) эфиры борной кислоты, в) тугоплавкие соединения бора (бориды и т. д.), г) галогениды бора, д) бораны и карбораны, е) борорганические соединения. Основные области промышленного применения соединений бора в Европе (в скобках — в США) таковы:

Термостойкие стекла (например, пирекс), стекловата, стекловолокно	26%	(60%)
Моющие и чистящие средства, мыло, косметика	37%	(7%)
Фарфоровые эмали	16%	(3%)
Синтетические гербициды и удобрения	2%	(4%)
Прочее (ядерная, коррозионная и огневая защита, металлургия, выделка кожи, катализаторы)	19%	(26%)

Использование в производстве стекла и керамики отражает диагональное сходство бора и кремния и близость трехмерных сеток в стеклообразных боратах и силикатах (с. 195, 197 и 326). В Великобритании и континентальной Европе (но не в США и Японии) перборат натрия (с. 197) — важнейший компонент стиральных порошков, так как он гидролизуется до H_2O_2 и действует как отбеливатель в очень горячей воде (около 90 °С). В США домашние стиральные машины редко работают при температуре выше 70 °С; в этих условиях такие перебораты в качестве отбеливателей неэффективны.

Применение других соединений бора описано в соответствующих разделах книги.

Используют и другие электроположительные элементы (например, Li, Na, K, Be, Ca, Al, Fe), однако продукт обычно получается в аморфном состоянии и загрязнен тугоплавкими примесями, например боридами металла. Крупнокристаллический бор (96%) получают восстановлением BCl_3 цинком в проточном реакторе при 900 °С.

2) Электролитическое восстановление расплавленных боратов или тетрафтороборатов, например KBF_4, в расплаве KCl/KF при 800 °С. Процесс относительно дешевый, однако дает только порошкообразный бор 95%-ной чистоты.

3) Восстановление летучих соединений бора водородом (например, реакция $BBr_3 + H_2$) на нагретой танталовой нити. Этот метод, появившийся в 1922 г., сейчас используют для получения килограммовых количеств бора. Несомненно, это наиболее эффективный метод получения бора высокой чистоты (более 99,9%). Кристалличность улучшается с увеличением температуры: ниже 1000 °С образуется аморфный продукт, между 1000 и 1200 °С — α- и β-ромбоэдрические модификации, а при более высокой температуре — тетрагональные кристаллы. Возможна замена BBr_3 на BCl_3, однако использовать BI_3 нельзя, так как он дорог и его трудно хорошо очистить. Расчет свободной энергии показывает, что при использовании BF_3 потребуются слишком высокие температуры (более 2000 °С).

4) Термическое разложение гидридов и галогенидов бора. Бораны разлагаются с образованием аморфного бора при нагревании до 900 °С, а кристаллический продукт может быть получен термическим разложением BI_3. Первый достоверный образец α-ромбоэдрического бора был получен в 1960 г. разложением BI_3 на тантале при 800–1000 °С; данный метод до сих пор представляет собой единственный способ получения этой аллотропной модификации.

6.2.2. Структура кристаллического бора [1–3]

Бор уникален по структурной сложности аллотропных модификаций. В этом проявляется многообразие способов, с помощью которых решается проблема дефицита валентных электронов (их меньше, чем орбиталей, используемых для образования связей). Элементы в такой ситуации обычно обра-

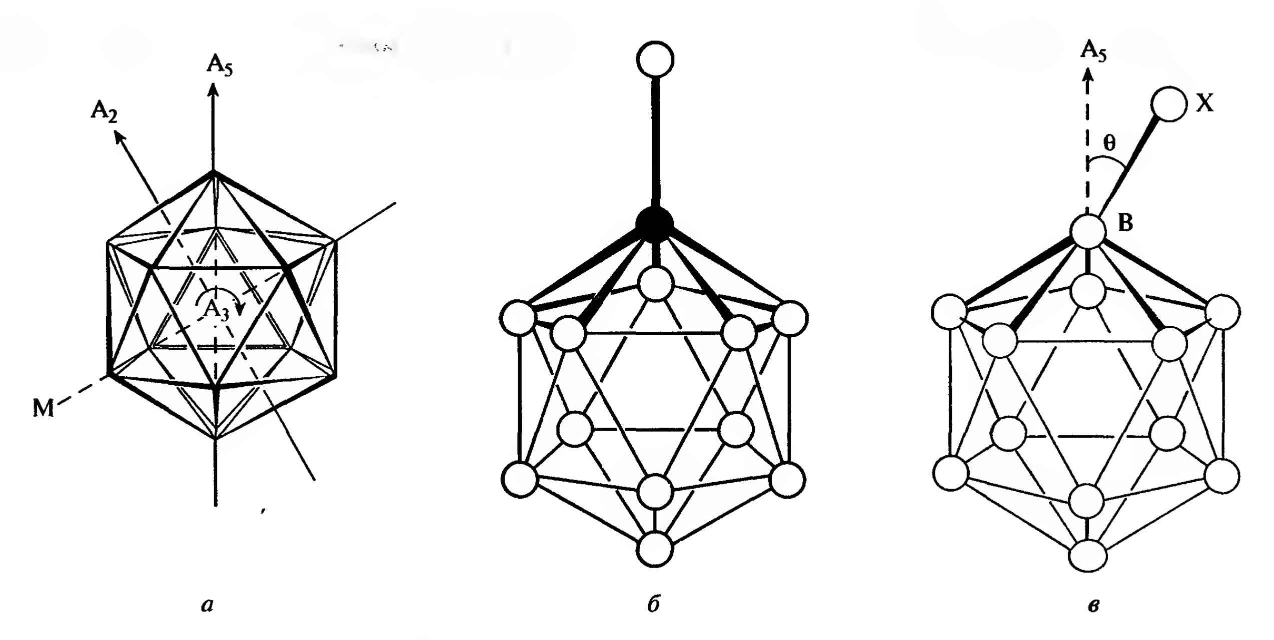


Рис. 6.1. Икосаэдр и его некоторые элементы симметрии. *а* — Икосаэдр имеет 12 вершин и 20 треугольных граней, соединенных 30 ребрами. *б* — Предпочтительная координация в виде пентагональной пирамиды для бора с КЧ 6 в составе икосаэдра. Так как на основе оси симметрии 5-го порядка невозможно построить бесконечную трехмерную решетку, в реальных кристаллических структурах присутствуют различные искажения, трансляции и пустоты. *в* — Угол искажения θ, который варьируется от 0 до 25° для разных атомов бора в кристаллическом боре и боридах металлов

зуют металлические связи, однако малый размер и высокие энергии ионизации бора (с. 214) приводят к образованию ковалентной, а не металлической связи. Основная структурная единица в различных аллотропных модификациях бора — икосаэдр B_{12} (рис. 6.1). Он также встречается в некоторых структурах боридов металлов и производных гидридов бора. Икосаэдры обладают осями симметрии пятого порядка и поэтому упаковываются весьма неэффективно, что приводит к образованию регулярно расположенных пустот, которые достаточно велики, чтобы включать дополнительные атомы бора (или металла). Даже в самой плотной форме бора (α-ромбоэдрической модификации) лишь 37% пространства занято атомами (ср. с 74% в плотнейшей шаровой упаковке).

Простейшая аллотропная модификация бора — α-ромбоэдрическая форма, которая состоит из почти правильных икосаэдров B_{12} в слегка деформированной кубической плотнешей упаковке. В ромбоэдрической элементарной ячейке (рис. 6.2) с $a_0 = 0{,}5057$ нм, $\alpha = 58{,}06°$ (для правильной КПУ — 60°) находятся 12 атомов бора. ***Важно помнить, что на рис. 6.2, как и на большинстве изображений структур в этой главе, линии просто обозначают геометрию кластера из атомов бора; они не представляют собой двухцентровые двухэлектронные связи между парами атомов.*** Согласно методу МО (см. с. 156) 36 валентных электронов в каждом фрагменте B_{12} распределены следующим образом: 26 электронов заселяют 13 связывающих МО внутри икосаэдра, а 6 электронов образуют пары

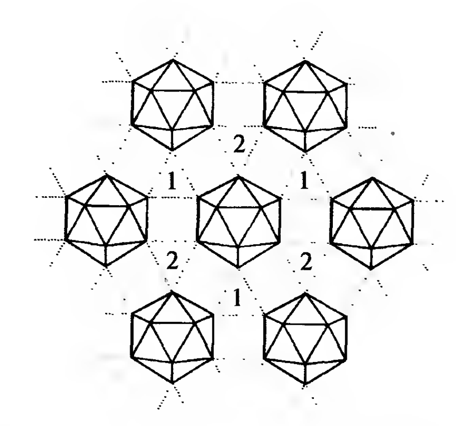


Рис. 6.2. Базальная плоскость α-ромбоэдрического бора; показана плотная упаковка икосаэдров B_{12}. Расстояния B–B внутри каждого икосаэдра лежат в пределах 0,173–0,179 нм. Пунктирными линиями отмечены трехцентровые связи между шестью экваториальными атомами бора каждого икосаэдра и шестью другими икосаэдрами в той же плоскости (расстояния 0,2025 нм). Слои располагаются друг над другом таким образом, что каждый икосаэдр связан шестью двухцентровыми связями B–B длиной 0,171 нм (направлены ромбоэдрически: 3 вверх и 3 вниз от икосаэдра). Фрагменты B_{12} в верхнем слое располагаются над треугольниками 1, а в нижнем слое — под треугольниками 2

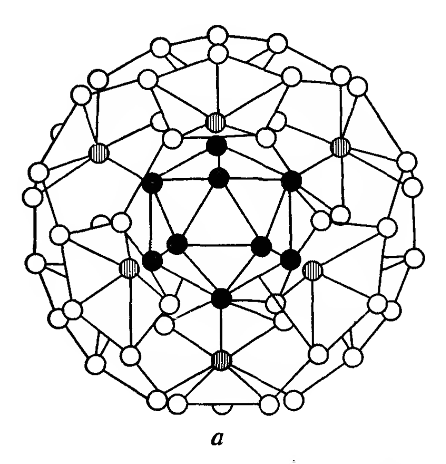
с шестью другими электронами из шести ближайших икосаэдров в соседних слоях, при этом формируется шесть ромбоэдрически направленных нормальных двухцентровых двухэлектронных связей. Остаются еще четыре электрона, которые участвуют в образовании шести экваториальных трехцентровых двухэлектронных связей $\left(6 \cdot \frac{2}{3} = 4\right)$.

Термодинамически наиболее устойчивая полиморфная форма бора — β-ромбоэдрическая модификация, которая имеет намного более сложную структуру, содержащую 105 атомов бора в элементарной ячейке ($a_0 = 1{,}0145$ нм, $\alpha = 65{,}28°$). Основной структурный фрагмент можно описать как центральный икосаэдр B_{12}, окруженный икосаэдром из икосаэдров. Для большей наглядности можно представить 12 фрагментов B_7 (рис. 6.1, *б*), расположенных таким образом, что вершинные атомы бора образуют центральную группу B_{12}, окруженную радиально расположенными пентагональными дисками; в результате получается фрагмент B_{84}, изображенный на рис. 6.3, *а*. Затем 12 половинок икосаэдров дополняются двумя сложными группами B_{10} (на каждую элементарную ячейку), содержащими центральный атом бора (КЧ 9), окруженный девятью атомами бора, которые образуют четыре конденсированных пентагональных кольца. Такое расположение в целом соответствует 104 атомам бора (84 + 10 + 10). Последний атом бора с КЧ 6 находится в центре симметрии между двумя соседними конденсированными фрагментами B_{10}, объединяя все 105 атомов бора в элементарной ячейке.

Первой из полиморфных модификаций бора была получена (1943 г.) α-тетрагональная форма, содержащая в элементарной ячейке 50 атомов бора ($4B_{12} + 2B$) (рис. 6.4). Парадоксально, но в более поздней работе (1974 г.) обнаружено, что эта фаза никогда не образуется в отсутствие углерода или азота в качестве примесей и поэтому на самом деле она в зависимости от условий получения представляет собой $B_{50}C_2$ или $B_{50}N_2$. Выход существенно увеличивается, если к смеси BBr_3/H_2 добавить несколько процентов CH_4, $CHBr_3$ или N_2. Эта работа иллюстрирует сложность синтетических и структурных исследований в этой области. Кристаллические структуры других полиморфных модификаций бора, в частности β-тетрагональной фазы с 192 атомами бора в элементарной ячейке ($a = 1{,}012$ $c = 1{,}414$ нм), еще более сложные и до сих пор до конца не ясны, несмотря на работы многих исследователей [3].

6.2.3. Атомные и физические свойства бора

Бор имеет два стабильных природных изотопа. Непостоянство их концентраций, в частности разница между боратами из Калифорнии (обеднены ^{10}B) и Турции (обогащены ^{10}B), не позволяет определить атомную массу бора точнее, чем 10,811(7)



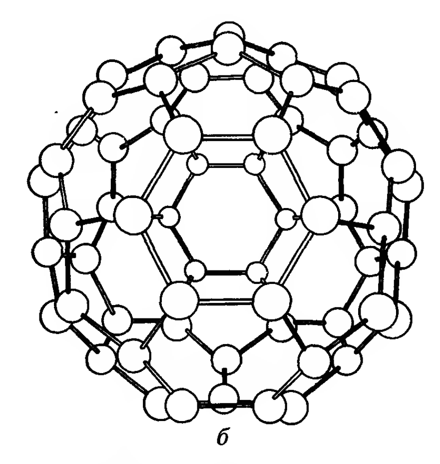


Рис. 6.3. *а* — Фрагмент B_{84} в β-ромбоэдрическом боре, включающий центральный икосаэдр B_{12} и 12 направленных наружу пентагональных пирамид из атомов бора. Двенадцать внешних икосаэдров дополнены связывающими группами B_{10}, как описано в тексте. Центральный икосадр (●) почти правильный, B–B 0,1767 нм. Наиболее короткие связи B–B (0,162–0,172 нм) между центральным икосаэдром и вершинами 12 соседних пентагональных пирамид (◍). Расстояния B–B внутри двенадцати пентагональных пирамид ($12B_6$) (половинок икосаэдров) несколько длиннее (0,185 нм). Самые длинные расстояния B–B (0,188–0,192 нм) внутри гексагональных колец, окружающих оси симметрии 3-го порядка полиэдра B_{84}. Отметим, что если из фрагмента B_{84} удалить 24 «внутренних» атомов бора (● и ◍), то останется фрагмент B_{60} (*б*), который имеет структуру фуллерена, найденную 25 годами позднее для C_{60} (с. 265).

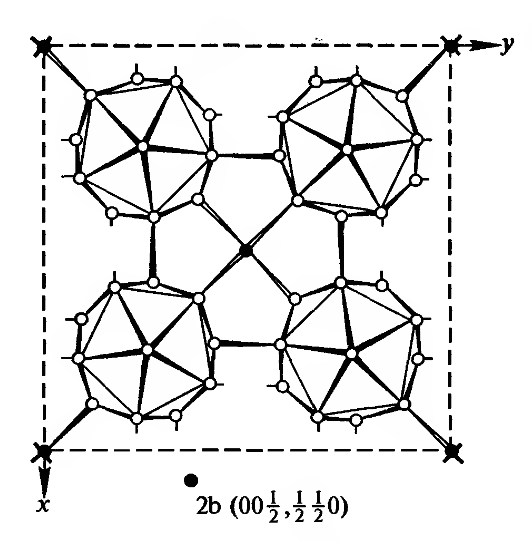


Рис. 6.4. Кристаллическая структура α-тетрагонального бора. Первоначально полагали, что его элементарная ячейка содержит B_{50} ($4B_{12}+2B$), однако в настоящее время известно, что на самом деле состав соединения $B_{50}C_2$ или $B_{50}N_2$, причем два атома C (или N) занимают позиции 2b. Остальные два атома B статистически распределены по другим «вакантным» позициям решетки. Следует отметить, что такое описание решает сразу три проблемы, которые возникают, если считать α-тетрагональную фазу кристаллической модификацией чистого бора.

1. Параметры решетки заметно различаются для разных кристаллов, в среднем $a = 0{,}875$, $c = 0{,}506$ нм; полагают, что причина в переменном составе, который зависит от условий синтеза.
2. Длины связей с участием одиночных 4-координированных атомов в позициях 2b составляют всего лишь 0,160 нм; это необычно мало для связей B–B, но вполне разумно для свзей B–C или B–N.
3. Структура должна содержать 160 валентных электронов на элементарную ячейку: внутренние связи в четырех икосаэдрах (4 · 26 = 104); внешние связи для четырех икосаэдров; связи с участием атомов в позициях 2b (2 · 4 = 8). Однако 50 атомов B имеют только 150 валентных электронов, и даже при максимально возможном избытке атомов бора в ячейке (0,75 B) их число не превышает 152. Необходимые дополнительные 8 или 10 электронов дают два атома C или два атома N. Детальное описание характера связывания, естественно, намного сложнее, чем схема, которую дает простой подсчет электронов.

(с. 24). Каждый изотоп обладает ядерным спином (табл. 6.1), что имеет практическую ценность для спектроскопии ЯМР, особенно на ядрах ^{11}B [4]. Следует отметить также большую разницу в поперечных сечениях захвата тепловых нейтронов для двух изотопов, что используется для разработки процессов разделения в промышленном масштабе. Доступность разделенных изотопов имеет большое значение для исследования структур и механизмов реакций в химии бора, а также позволила разработать нейтронозахватную терапию с использованием бора-10 для лечения некоторых видов опухолей головного мозга (см. с. 174).

Бор — пятый элемент периодической системы и в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[He]2s^22p^1$. Первые три энергии ионизации равны 800,6, 2427,1 и 3659,7 кДж · моль$^{-1}$, что существенно выше, чем для других элементов 13-й группы

Таблица 6.1. Ядерные свойства изотопов бора

Свойство	^{10}B	^{11}B
Относительная масса (^{12}C = 12)	10,012 939	11,009 305
Распространенность в природе (%)	19,055–20,316	80,945–79,684
Ядерный спин (четность)	3(+)	$\frac{3}{2}$(−)
Магнитный момент, ядерный магнетон[а)]	+1,800 63	+2,688 57
Квадрупольный момент, барн[б)]	+0,074	+0,036
Поперечное сечение для (n,α), барн[б)]	3835(±10)	0,005

а) 1 ядерный магнетон = 5,0505 · 10^{-27} А · м^2 в СИ.
б) 1 барн = 10^{-28} м^2 в СИ; поперечное сечение для природного бора (~20% ^{10}B) равно ~767 барн.

(сравнение этого и других свойств бора со свойствами Al, Ga, In и Tl см. на с. 214). Электроотрицательность (с. 32) бора равна 2,0, что близко к электроотрицательности водорода (2,1), кремния (1,8) и германия (1,8), но несколько меньше, чем у углерода (2,5). Вытекающая отсюда разная полярность связей B–H и C–H имеет большое значение при обсуждении процесса гидроборирования (с. 163) и других реакций.

Точное определение физических свойств элементарного бора затруднено из-за сложного полиморфизма и загрязнения неудаляемыми примесями. Бор — чрезвычайно тугоплавкое вещество с низкой плотностью и очень низкой электропроводностью. Кристаллические формы темно-красные в проходящем свете, а порошкообразные формы — черные. Наиболее устойчивая (β-ромбоэдрическая) модификация плавится при 2092 °С (более высокая температура плавления среди неметаллов только у углерода), кипит около 4000 °С, имеет плотность 2,35 $г \cdot см^{-3}$ (α-ромбоэдрическая форма — 2,45 $г \cdot см^{-3}$), $\Delta H_{субл} = 570$ $кДж \cdot моль^{-1}$, электропроводность при комнатной температуре составляет $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

6.2.4. Химические свойства

Считается [1], что неорганическая химия бора более разнообразная и сложная, чем химия любого другого элемента периодической системы. Действительно, лишь в последние три десятилетия было обнаружено огромное разнообразие структурных типов соединений бора и изучены тонкие особенности связывания в них. Химическая природа бора в первую очередь определяется малыми размерами атома и высокой энергией ионизации. Эти факторы в сочетании с близкой электроотрицательностью бора, углерода и водорода приводят к появлению обширной и необычной области ковалентной (молекулярной) химии. Электронная конфигурация $2s^2 2p^1$ проявляется в том, что бор, как правило, трехвалентный. Высокая энергия связей с участием бора приводит к отсутствию склонности к образованию одновалентных соединений, которая усиливается в ряду Al, Ga, In, Tl. Однако наличие всего трех электронов для образования ковалентных связей с участием четырех орбиталей (s, p_x, p_y и p_z) придает бору свойства акцептора электронной пары (кислотность по Льюису) и возможность многоцентрового связывания (с. 156). Высокое сродство к кислороду — еще одна важная характеристика бора, которая лежит в основе обширной химии боратов и родственных оксокомплексов (с. 193). Наконец, малый размер атома бора позволяет получать многочисленные металлоподобные бориды внедрения. Кроме того, бор способен образовывать разветвленные и неразветвленные цепи, плоские и трехмерные сетки высокой устойчивости, которые могут играть роль «хозяев» при захвате атомов металла в различных стехиометрических пропорциях. В результате спектр всевозможных боридов значительно расширяется.

Таким образом, можно выделить пять типов соединений бора, каждый из которых имеет собственную химическую систематику; в основе классификации лежит природа связывания, для соединений каждого типа характерны определенные структуры и химические реакции:

1) бориды металлов от M_5B до MB_{66} (или даже $MB_{>100}$) (см. ниже);
2) гидриды бора и их производные, включая карбораны и полиэдрические борометаллические комплексы (с. 150);
3) тригалогениды бора, их аддукты и другие производные (с. 188);
4) кислородные соединения, включая полибораты, боросиликаты, пероксобораты и т. д. (с. 193);
5) борорганические соединения и соединения со связью B–N (изоэлектронной C–C) (с. 198).

Химическая активность самого бора существенно зависит от чистоты, степени кристалличности и измельчения, температуры. Бор реагирует с F_2 при комнатной температуре и на поверхности взаимодействует с O_2, но в остальном инертен. При повышенных температурах бор взаимодействует непосредственно со всеми неметаллами, кроме водорода, германия, теллура и благородных газов. Он также легко реагирует при повышенной температуре почти со всеми металлами; исключение составляют наиболее тяжелые элементы 11-й – 15-й групп (Ag, Au; Cd, Hg; Ga, In, Tl; Sn, Pb; Sb, Bi).

Общая химическая инертность бора при более низких температурах проявляется в том, что он не разрушается кипящим концентрированным водным раствором NaOH и расплавленным NaOH при 500 °С. Однако он растворяется в расплавленных смесях $Na_2CO_3/NaNO_3$ при 900 °С. Смесь горячих концентрированных кислот H_2SO_4/HNO_3 (2 : 1) также растворяет элементарный бор, что используется для элементного анализа, однако с неокисляющими кислотами он не реагирует.

6.3. Бориды [1–3]

6.3.1. Введение

Бориды составляют группу из более 200 бинарных соединений, которые проявляют удивительное многообразие стехиометрических и структурных типов, например: M_5B, M_4B, M_3B, M_5B_2, M_7B_3, M_2B, M_5B_3, M_3B_2, $M_{11}B_8$, MB, $M_{10}B_{11}$, M_3B_4, M_2B_3, M_3B_5, MB_2, M_2B_5, MB_3, MB_4, MB_6, M_2B_{13}, MB_{10}, MB_{12}, MB_{15}, MB_{18} и MB_{66}. Существуют также многочисленные нестехиометрические фазы разнообразного состава и множество тройных и более сложных фаз, в которых с бором сочетаются два металла (или более). Быстрый прогресс в понимании этих соединений в течение нескольких последних десятилетий основан главным образом на рентгеноструктурном анализе. Эта работа стимулируется не только академическим интересом, вызванным существованием этих необычных соединений, но также интересами промышленности в связи с уникальным сочетанием необходимых физических и химических свойств (см. дополнение 6.2).

6.3.2. Получение и стехиометрия

Известно восемь основных методов синтеза боридов. Первые четыре применимы для получения небольших количеств продукта в лабораторных условиях, а остальные — для промышленного производства в масштабах от килограммов до тонн. Поскольку используются высокие температуры, бориды сложно получить в чистом виде, а дальнейшая очистка часто затруднена, так как вещества

Дополнение 6.2. Свойства и применение боридов

Бориды с высоким содержанием металла — это чрезвычайно твердые, химически инертные, нелетучие, тугоплавкие материалы с температурами плавления и электропроводностью, часто превышающими таковые для исходных металлов. Так, высокоэлектропроводные дибориды циркония, гафния, ниобия и тантала имеют температуры плавления выше 3000 °C, а электропроводность TiB_2 (т. пл. 2980 °C) в пять раз выше, чем у металлического титана. Бориды обычно получают в виде порошков, но могут выпускаться нужной формы с помощью стандартных технологий порошковой металлургии и керамического производства. Бориды TiB_2, ZrB_2 и CrB_2 нашли применение для изготовления лопастей турбин, облицовки в камерах сгорания, сопел ракет и теплозащитных экранов. Благодаря способности противостоять расплавленным металлам, шлакам и солям бориды и металлы с боридными покрытиями применяются в высокотемпературных реакторах, испарителях, тиглях, рабочих колесах насосов и футлярах термопар. Инертность к химическим воздействиям при высоких температурах в сочетании с отличной электропроводностью позволяет использовать их в качестве электродов в промышленных процессах.

Применение в ядерной промышленности связано с очень высоким поперечным сечением захвата тепловых нейтронов ядрами ^{10}B (с. 143) и сохранением этого свойства по отношению к высокоэнергетическим нейтронам (10^4–10^6 эВ) в большей степени, чем у любого другого нуклида. Еще одно преимущество ^{10}B состоит в том, что в реакции (n,α) образуются устойчивые нерадиоактивные элементы литий и гелий. Поэтому бориды металлов и карбиды бора широко используются в нейтронных экранах и графитовых стержнях с самого начала развития ядерной промышленности. После Чернобыльской катастрофы рано утром 26 апреля 1986 г. для прекращения вышедшей из-под контроля ядерной реакции на разрушенный реактор с вертолетов было сброшено около 40 т карбида бора. (Кроме того было использовано 800 т доломита для создания газового щита из CO_2, 1800 т глины и песка для тушения огня и изоляции радионуклидов, а также 2400 т свинца для поглощения тепла за счет плавления и создания жидкого слоя, со временем затвердевшего и закрывшего активную зону реактора.)

Важнейшая неядерная область применения карбида бора — использование в качестве абразива или порошка для полировки и шлифовки. Он также применяется для деталей тормозов и муфт сцепления. Кроме того большой интерес вызывает его использование в качестве легкой защитной брони. Испытания показывают, что карбид бора и бориды бериллия дают наилучшие результаты. Их применяют для пуленепробиваемой защитной одежды и для защитной брони самолетов. Более того, карбид бора сейчас производят в виде волокна реакцией BCl_3/H_2 с углеродной нитью при 1600–1900 °C:

$$4BCl_3 + 6H_2 + C(\text{волокна}) \longrightarrow B_4C(\text{волокна}) + 12HCl$$

Скручивание волокна можно устранить вытягиванием при температуре около точки плавления, при этом получаются волокна с прочностью на разрыв $2{,}4 \cdot 10^9$ Н · м$^{-2}$ и модулем упругости $3{,}4 \cdot 10^{11}$ Н · м$^{-2}$ при плотности 2,35 · г · см$^{-3}$; их собирают в пряди из 720 нитей диаметром 11–12 мкм каждая. Волокна устойчивы к действию горячих кислот и щелочей, а также хлора (до 700 °C) и воздуха (до 800 °C).

Сам бор используется более двух десятилетий в виде нитей в различных композитах. Реакцию BCl_3 с H_2 проводят при 1300 °C на поверхности постоянно движущейся вольфрамовой проволоки диаметром 12 мкм. Объем производства в США составляет около 20 т в год. Подобные материалы используются, главным образом, в военных самолетах и космических челноках. Исследуется применение композитов из нитей бора для упрочения корпусов гражданских самолетов. На бытовом уровне они находят все более широкое применение в клюшках для гольфа, теннисных ракетках и велосипедных рамах.

нелетучи. Точная стехиометрия иногда также недостижима из-за различной летучести и высоких энергий активации. Методы синтеза таковы:

1. Прямое взаимодействие элементов; это наиболее широко применяемая методика:

$$Cr + nB \xrightarrow{1150\,°C} CrB_n$$

2. Восстановление оксида металла бором (экономически невыгодно из-за высокой стоимости бора):

$$Sc_2O_3 + 7B \xrightarrow{1800\,°C} 2ScB_2 + 3BO$$

3. Совместное восстановление летучих смешанных галогенидов водородом с использованием металлической нити, горячей трубки или плазмы:

$$2TiCl_4 + 4BCl_3 + 10H_2 \xrightarrow{1300\,°C} 2TiB_2 + 20HCl$$

4. Восстановление BCl_3 (или BX_3) металлом (иногда в присутствии водорода):

$$nBX_3 + (x + 1)M \longrightarrow MB_n + xMX_{3n/x}$$

$$BCl_3 + W \xrightarrow{H_2/1200\,°C} WB + Cl_2 + HCl$$

5. Электролитическое осаждение из расплавленных солей. Особенно эффективно для MB_6 (M — щелочноземельный или редкоземельный металл) и для боридов молибдена, вольфрама, железа, кобальта и никеля. Оксид металла и B_2O_3 или буру растворяют в подходящей расплавленной соли и подвергают электролизу при 700–1000 °С с использованием графитового анода. Бориды осаждаются на катоде из графита или стали.
6. Совместное восстановление оксидов углеродом при температуре до 2000 °С:

$$V_2O_5 + B_2O_3 + 8C \xrightarrow{1500\,°C} 2VB + 8CO$$

7. Восстановление оксида металла (или $M + B_2O_3$) карбидом бора:

$$Eu_2O_3 + 3B_4C \xrightarrow{1600\,°C} 2EuB_6 + 3CO$$

$$7Ti + B_2O_3 + 3B_4C \xrightarrow{2000\,°C} 7TiB_2 + 3CO$$

Карбид бора (с. 148) — наиболее удобный и экономичный источник бора, он реагирует с большинством металлов и их оксидов. Его производят в большом количестве прямым восстановлением B_2O_3 углеродом при 1600 °С. Угольный резистор помещают в смесь B_2O_3 и углерода, а затем пропускают мощный электрический ток.

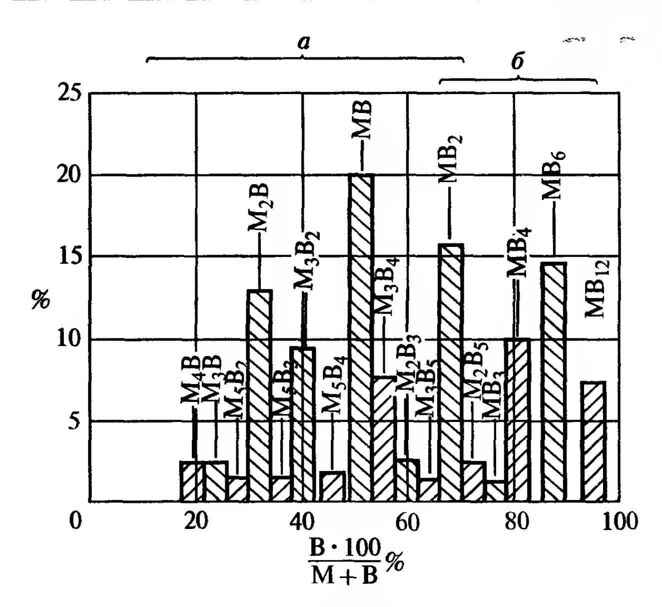


Рис. 6.5. Гистограмма, демонстрирующая распространенность различных стехиометрических соотношений в боридных фазах: *а* — область боридов *d*-элементов, *б* — область боридов *s*-, *p*- и *f*-элементов

8. Совместное восстановление смешанных оксидов металлами (магнием или алюминием) в реакции, подобной металлотермическому процессу. При этом обычно образуются загрязняющие вещества, включая тройные бориды, например $Mo_7Al_6B_7$. В качестве восстановителей могут быть использованы также щелочные металлы или кальций:

$$TiO_2 + B_2O_3 \xrightarrow{\text{расплавл. Na}} TiB_2$$

Различные стехиометрические соотношения распространены в разной степени, как это видно из рис. 6.5. Наиболее часто встречаются M_2B, MB, MB_2, MB_4 и MB_6. На долю этих пяти классов приходится 75% соединений. С другой стороны, $Ru_{11}B_8$ — единственный пример такой стехиометрии. Бориды с высоким содержанием металла часто образуют переходные элементы, в то время как бориды с высоким содержанием бора характерны для более электроположительных металлов 1-й – 3-й групп, лантанидов и актинидов. Только дибориды MB_2 типичны для обоих классов.

6.3.3. Структуры боридов [1–3, 5]

Структуры боридов с высоким содержание металла можно систематизировать в соответствии со схемой, представленной на рис. 6.6, которая иллюстрирует растущую склонность атомов бора к катенации по мере роста их концентрации в бо-

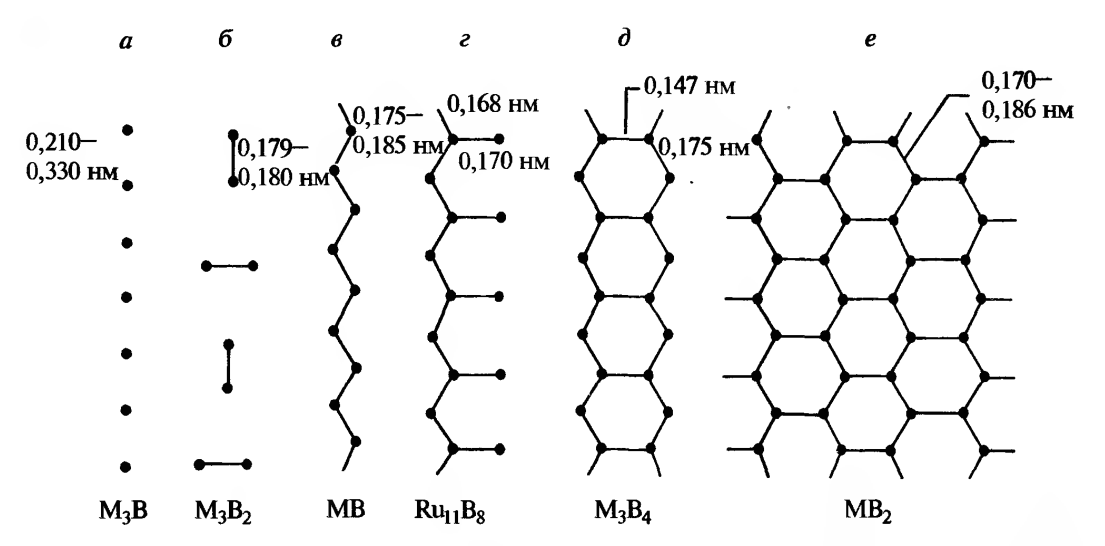


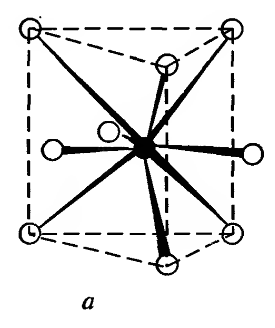
Рис. 6.6. Идеализированные схемы катенации бора в боридах с высоким содержанием металла. Примеры структур *а–е* приведены в тексте. Атомы бора часто окружены тригональными призмами из атомов металла, как показано на рис. 6.7.

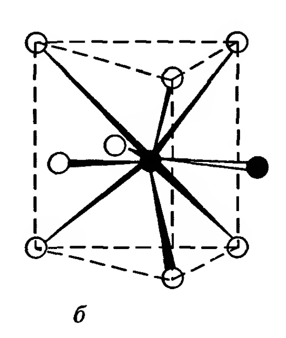
ридной фазе. Атомы бора часто располагаются в центрах тригональных призм из атомов металла (рис. 6.7), при этом возможны следующие стехиометрические соотношения:

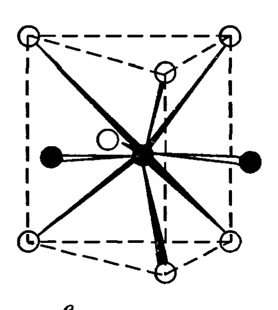
а) изолированные атомы бора:	Mn_4B; M_3B (Tc, Re, Co, Ni, Pd); Pd_5B_2; M_7B_3 (Tc, Re, Ru, Rh); M_2B (Ta, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni);
б) изолированные пáры B_2:	Cr_5B_3; M_3B_2 (V, Nb, Ta);
в) зигзагообразные цепи из атомов бора:	M_3B_4 (Ti; V, Nb, Ta; Cr, Mn, Ni); MB (Ti, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W; Mn, Fe, Co, Ni);
г) разветвленные цепи из атомов бора:	$Ru_{11}B_8$;
д) двойные цепи из атомов бора:	M_3B_4 (V, Nb, Ta; Cr, Mn);
е) плоские (или гофрированные) сетки:	MB_2 (Mg, Al; Sc, Y; Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W; Mn, Tc, Re; Ru, Os; U, Pu); M_2B_5 (Ti; Mo, W).

Как видно из рис. 6.6, структуры с изолированными атомами бора могут иметь заметно различающиеся межатомные расстояния B–B, однако в остальных классах существует сильное связывание между атомами бора, и расстояния B–B остаются почти неизменными, несмотря на различия в размерах атомов металлов.

В структурах боридов с высоким содержанием бора (например, MB_4, MB_6, MB_{12}, MB_{66}) связывание между атомами бора имеет еще бóльшее значение. Структуры представляют собой трехмерные сетки из атомов и кластеров бора, в которых атомы металла занимают определенные полости или другие вакантные позиции. Структуры часто очень сложные (по причинам, которые обсуждались в разд. 6.2.2).







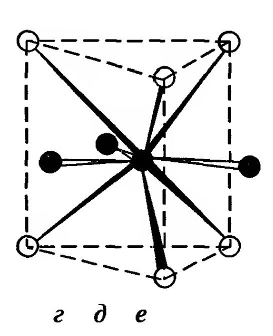


Рис. 6.7. Идеализированное окружение атомов бора в боридах с высоким содержанием металла (см. текст): *а* — изолированные атомы бора в M_3B и M_7B_3; *б* — пáры атомов бора в Cr_5B_3 и M_3B_2; *в* — зигзагообразные цепи из атомов бора в Ni_3B_4 и MB; *г* — разветвленные цепи в $Ru_{11}B_8$; *д*, *е* — двойные цепи и плоские сетки в M_3B_4, MB_2 и M_2B_5

Например, кубическая элементарная ячейка YB_{66} имеет $a_0 = 2,344$ нм и содержит 1584 атомов бора и 24 атома иттрия. Основной структурный фрагмент состоит из 13 икосаэдров, т.е. 156 атомов B, (такая же структурная единица обнаружена в β-ромбоэдрическом боре, с. 142); в элементарной ячейке содержится 8 таких фрагментов (1248 атомов B), а остальные 336 атомов бора статистически распределены в каналах, образованных при упаковке фрагментов из 13 икосаэдров.

Другое соединение, которое еще ближе к β-ромбоэдрическому бору, — карбид бора «B_4C»; его формулу правильнее записывать как $B_{13}C_3$ [6], однако состав этой фазы может меняться в широких пределах и приближаться к стехиометрии $B_{12}C_3$. Структура построена из полиэдров B_{84} (с. 142), но в данном случае они просто связаны линейными группами C–B–C вместо более крупных групп B_{10}–B–B_{10} в β-ромбоэдрическом боре. В результате упаковка фрагментов из 13 икосаэдров становится более плотной, что отражается на размерах элементарной ячейки ($a = 0,5175$ нм, $\alpha = 65,74°$). Характерная особенность структуры (рис. 6.8) — наличие правильных гексагональных плоских колец B_4C_2 (заштрихованы). Необходимы были очень четкие критерии, чтобы различить атомы бора и углерода в этой структуре и убедиться, что это действительно $B_{12}CBC$, а не $B_{12}C_3$, как думали прежде. [Этот результат получен недавно. Такая точка зрения основывалась на данных спектроскопии ЯМР ^{13}C с использованием вращения образца под магическим углом, которые показали, что углерод присутствует только в виде цепочек C_3 и что структуру лучше описывать как $B_{12}C_3$ (или $B_{12}^{2-}C_3^{2+}$) [7].] Следует вспомнить, что структура карбида бора, который был впервые получен А. Муассаном в 1899 г. и который производится тоннами в последние десятилетия, до сих пор не определена достаточно надежно. Существует точка зрения, что широкий разброс в стехиометрии от «$B_{6,5}C$» до «B_4C» связан с увеличением числа вакансий в цепочках CBC ($B_{12}C_2 \equiv B_6C$) и/или постепенным замещением одного атома бора в икосаэдре атомом углерода [$(B_{11}C)CBC \equiv B_4C$)]. Родственными фазами являются $B_{12}PBP$ и $B_{12}X_2$ (X = P, As, O, S). (См. также с. 272, где описаны B_nC_{60-n}, $n = 1$–6).

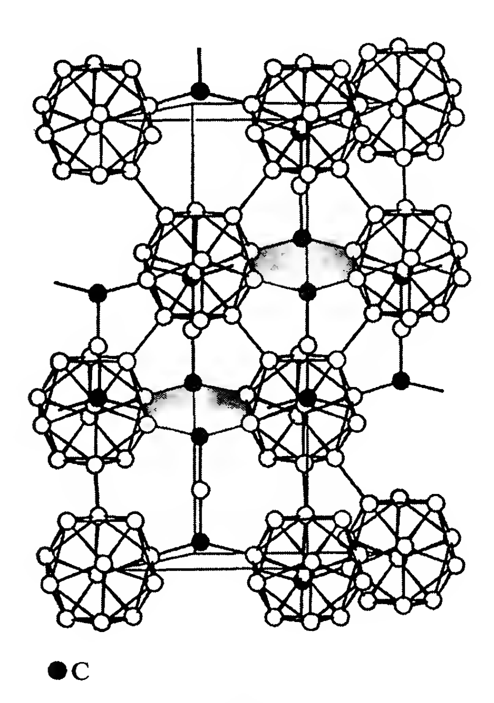


Рис. 6.8. Кристаллическая структура $B_{13}C_2$. Показаны плоские гексагональные кольца, соединяющие икосаэдры B_{12}. Эти кольца перпендикулярны цепям C–B–C

В отличие от многих сложных структур, которые формально напоминают β-ромбоэдрическую форму бора, структуры кубических боридов MB_{12} и MB_6, составляющих обширные и важные классы, сравнительно просты. Соединения MB_{12} образуют многие электроположительные металлы (например, скандий, иттрий, цирконий, лантаниды и актиниды). Они кристаллизуются в структуре типа NaCl с гранецентрированной кубической решеткой, в которой атомы металла чередуются с кубооктаэдрическими кластерами B_{12} (рис. 6.9). Отметим, что кластер B_{12} не является икосаэдром. Аналогично кубические гексабориды MB_6 имеют простую решетку типа CsCl, в которой галоген замещен октаэдрами B_6 (рис. 6.10). Эти октаэдры B_6 связаны друг с другом по всем шести направлениям, образуя жесткую, но открытую решетку, которая может включать крупные атомы электроположительных металлов в узлах кубической подрешетки. Жесткость решетки из атомов бора проявляется в очень малом линейном коэффициенте теплового расширения гексаборидов ($(6–8) \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$) и в уз-

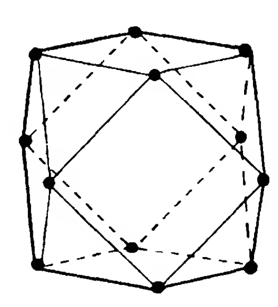


Рис. 6.9. Кубооктаэдрический кластер в MB_{12}. Этот кластер B_{12} чередуется с атомами M в гранецентрированной кубической решетке типа NaCl, где кластеры B_{12} замещают Cl

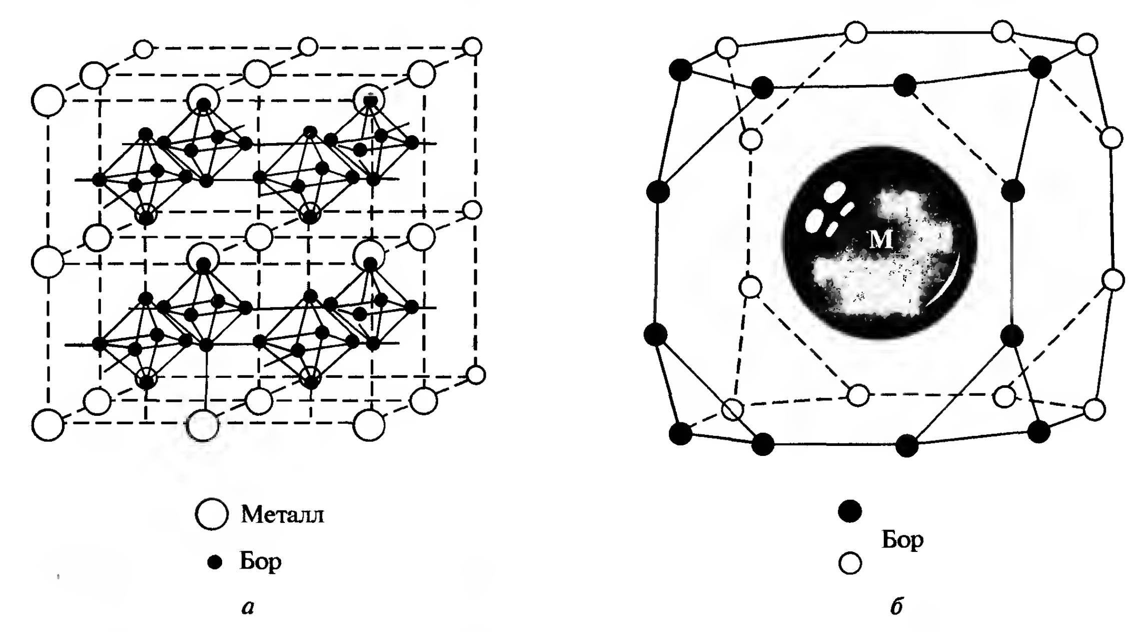


Рис. 6.10. Кубическая решетка MB_6: *а* — октаэдры из атомов бора (B–B лежит в пределах 0,170–0,174 нм), *б* — 24-атомный координационный полиэдр вокруг каждого атома металла

ком интервале параметров решетки этих фаз, которые меняются лишь в пределах 4% (0,410–0,427 нм), в то время как диаметры атомов металлов меняются в пределах 25% (0,355–0,445 нм). Теория химической связи для таких изолированных групп, как $B_6H_6^{2-}$ (с. 159), требует переноса двух электронов к бороводородному кластеру, чтобы заполнить все связывающие МО. Однако в трехмерной кристаллической решетке полный перенос двух электронов на каждый фрагмент B_6 не требуется. Расчеты для MB_6 (M = Ca, Sr, Ba) указывают на перенос только 0,9–1,0 е [8]. Это также объясняет, почему фазы $M_{1-x}B_6$ с дефицитом металла остаются устойчивыми и почему щелочные металлы (Na, K) могут образовывать гексабориды. Гексабориды $M^{II}B_6$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba, Eu, Yb) являются полупроводниками, а $M^{III}B_6$ и $M^{IV}B_6$ (M^{III} = Y, La, лантаниды; M^{IV} = Th) имеют высокую металлическую проводимость при комнатной температуре (10^4–10^5 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$).

«Радиус» 24-координационной позиции металла в MB_6 слишком велик (0,215–0,225 нм) для удобного размещения тяжелых лантанидов Ho, Er, Tm и Lu (имеющих меньшие по размеру атомы). Вместо этого они образуют соединения MB_4, в которых позиция металла имеет радиус 0,185–0,200 нм. Структуры MB_4 (которые также образуют Ca, Y, Mo и W) состоят из тетрагональной решетки, образованной цепями из октаэдров B_6, которые связаны вдоль оси *c* и объединены в плоскости *xy* пáрами атомов B_2. В итоге образуется трехмерный каркас с туннелями вдоль оси *c*, заполненными атомами металла (рис. 6.11). Таким образом, пáры атомов бора окружены тригональными призмами из атомов металла. Структура является переходной между структурой MB_2 с гофрированными слоями и кубической структурой MB_6.

Структуры и свойства многих боридов еще раз демонстрируют неадекватность описания связей в неорганических соединениях как чисто ионных, ковалентных или металлических. Например, LaB_6 традиционно рассматривают как жесткую, ковалентно связанную сетку из кластеров B_6 с образованием многоцентровых связей внутри каждого кластера и двухцентровых связей B–B между кла-

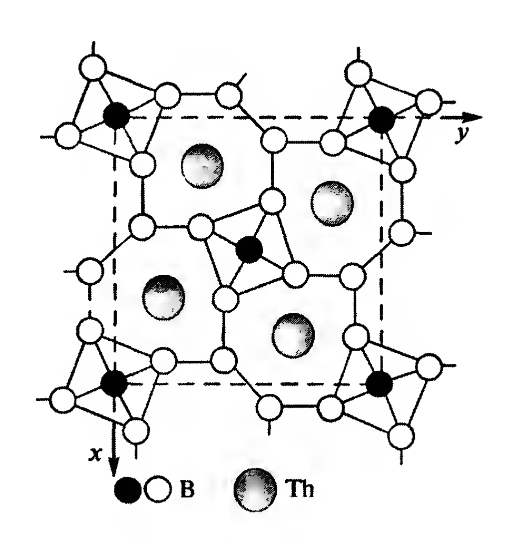


Рис. 6.11. Структура ThB_4

стерами. Это требует переноса до двух электронов от металла к подрешетке бора, поэтому можно говорить также об образовании ионной связи ($La^{2+}B_6^{2-}$) помимо ковалентных связей между атомами бора. Наконец, третий валентный электрон лантана делокализован в зоне проводимости кристалла (в основном сформирована металлом), и электропроводность борида выше, чем металлического лантана, так что можно говорить об образовании металлической связи. В результате описание связи представляет собой смесь четырех упрощенных предельных моделей, которую логичнее заменить обобщением в рамках метода МО [8]. Из предыдущих разделов также видно, что классификация боридов в соответствии с периодической системой не дает обычного изменения стехиометрии при переходе от одной группы к другой. Чаще более полезна и лучше отражает периодические закономерности классификация по типу решетки бора и размерам и электроотрицательностям других атомов.

6.4. Бораны (гидриды бора) [1, 9]

6.4.1. Введение

Химия боранов началась в 1912 г. классическими исследованиями А. Штока [10]. Многочисленные соединения, полученные его группой в течение последующих 20 лет, стали предвестниками появления новой удивительно разнообразной и сложной области химии. В течение последних нескольких десятилетий химия боранов и родственных им карборанов (с. 175) стала одной из наиболее быстро развивающихся областей химии, интерес к которой не ослабевает по сей день. Столь пристальный и устойчивый интерес к этому классу соединений обусловлен следующими факторами: во-первых, были обнаружены совершенно неожиданные структуры; во-вторых, появилась настоятельная потребность в расширении метода МО для ковалентных связей, чтобы описывать структуры с необычной стехиометрией; наконец, возникла новая обширная и интереснейшая область химии, которая хотя и подобна в чем-то органической и металлоорганической химии, однако в целом существенно от них отличается. Активные исследования увенчались в 1976 г. (год столетия со дня рождения А. Штока) присуждением Нобелевской премии по химии У. Липскому (Гарвард) «за исследования боранов, которые прояснили проблемы химической связи».

Охарактеризовано более 50 нейтральных боранов B_nH_m и еще большее число бороводородных анионов $B_nH_m^{x-}$ [11]. Их можно классифицировать в соответствии со структурой и стехиометрией на пять классов, хотя примеры самих нейтральных или незамещенных боранов известны не для всех пяти классов:

клозо-бораны (от греческого κλωβός, *clovos* — клетка) имеют полностью закрытую полиэдрическую структуру из *n* атомов бора;

нидо-бораны (от латинского *nidus* — гнездо) имеют незакрытую структуру, в которой кластер B_n занимает *n* вершин $(n+1)$-вершинного полиэдра;

арахно-бораны (от греческого ἀράχνη, *arachne* — паутина) имеют еще более открытые кластеры, в которых атомы бора занимают *n* смежных вершин в $(n+2)$-вершинном полиэдре;

гифо-бораны (от греческого ὑφή, *hyphe* — сеть) имеют наиболее открытые кластеры, в которых атомы бора занимают *n* смежных вершин в $(n+3)$-вершинном полиэдре;

конъюнкто-бораны (от латинского *conjuncto* — соединяю) имеют структуры, образованные связыванием двух (или более) кластеров предыдущих типов.

Примеры боранов, относящихся к различным классам, приведены ниже и проиллюстрированы структурными схемами. Их взаимные соотношения обсуждаются ниже в связи со структурами карборанов **51**–**81**.

Клозо-бораны:

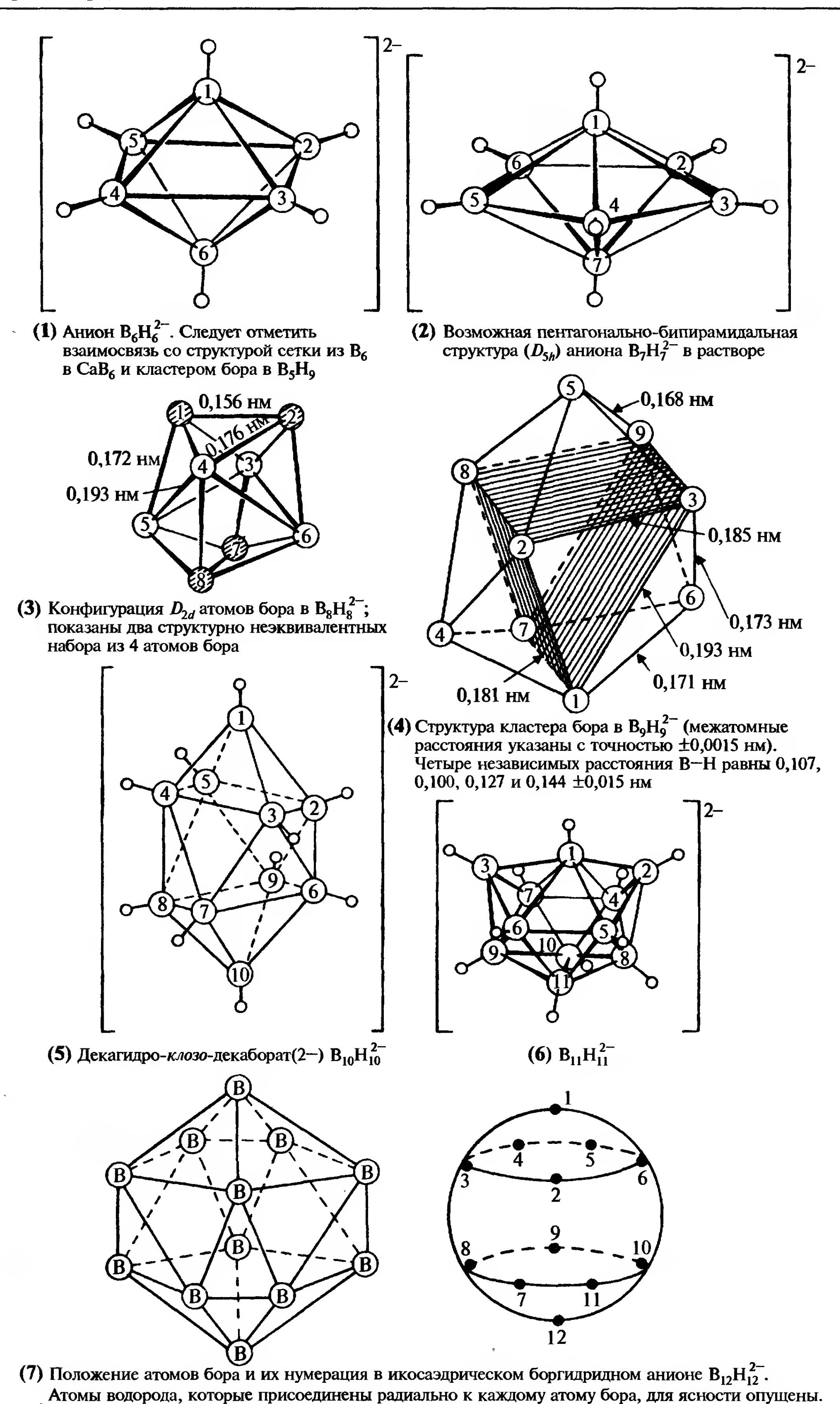
$B_nH_n^{2-}$ $(n=6–12)$, см. структуры **1**–**7**. Нейтральные бораны B_nH_{n+2} неизвестны.

Нидо-бораны:

B_nH_{n+4}, например B_2H_6 (**8**), B_5H_9 (**9**), B_6H_{10} (**10**), $B_{10}H_{14}$ (**11**); B_8H_{12} также соответствует этой формуле, но имеет гораздо более открытую структуру (**12**), которую можно представить как результат удаления атомов B(**9**) и B(**10**) из $B_{10}H_{14}$;

$B_nH_{n+3}^-$ образуются удалением одного мостикового протона из B_nH_{n+4} (например, $B_5H_8^-$, $B_{10}H_{13}^-$); известны другие анионы этого класса, такие как $B_4H_7^-$ и $B_9H_{12}^-$, хотя соответствующие нейтральные бораны выделить не удалось; считают, что BH_4^- образуется присоединением H^- к BH_3.

$B_nH_{n+2}^{2-}$, например $B_{10}H_{12}^{2-}$ и $B_{11}H_{13}^{2-}$.



(1) Анион $B_6H_6^{2-}$. Следует отметить взаимосвязь со структурой сетки из B_6 в CaB_6 и кластером бора в B_5H_9

(2) Возможная пентагонально-бипирамидальная структура (D_{5h}) аниона $B_7H_7^{2-}$ в растворе

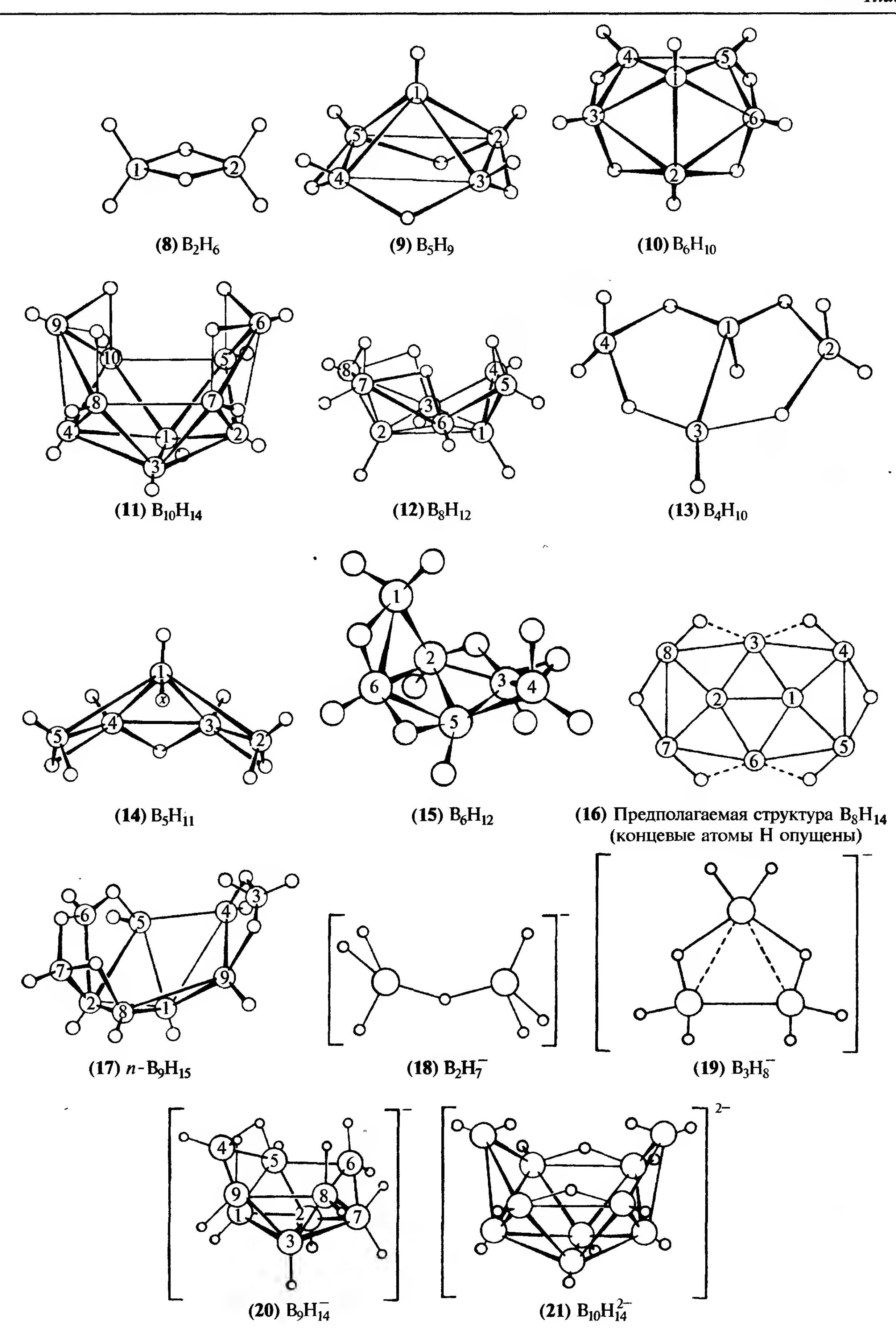
(3) Конфигурация D_{2d} атомов бора в $B_8H_8^{2-}$; показаны два структурно неэквивалентных набора из 4 атомов бора

(4) Структура кластера бора в $B_9H_9^{2-}$ (межатомные расстояния указаны с точностью ±0,0015 нм). Четыре независимых расстояния B–H равны 0,107, 0,100, 0,127 и 0,144 ±0,015 нм

(5) Декагидро-*клозо*-декаборат(2–) $B_{10}H_{10}^{2-}$

(6) $B_{11}H_{11}^{2-}$

(7) Положение атомов бора и их нумерация в икосаэдрическом боргидридном анионе $B_{12}H_{12}^{2-}$. Атомы водорода, которые присоединены радиально к каждому атому бора, для ясности опущены. Шесть расстояний B–B равны 0,1755 нм, 24 расстояния – 0,178 нм



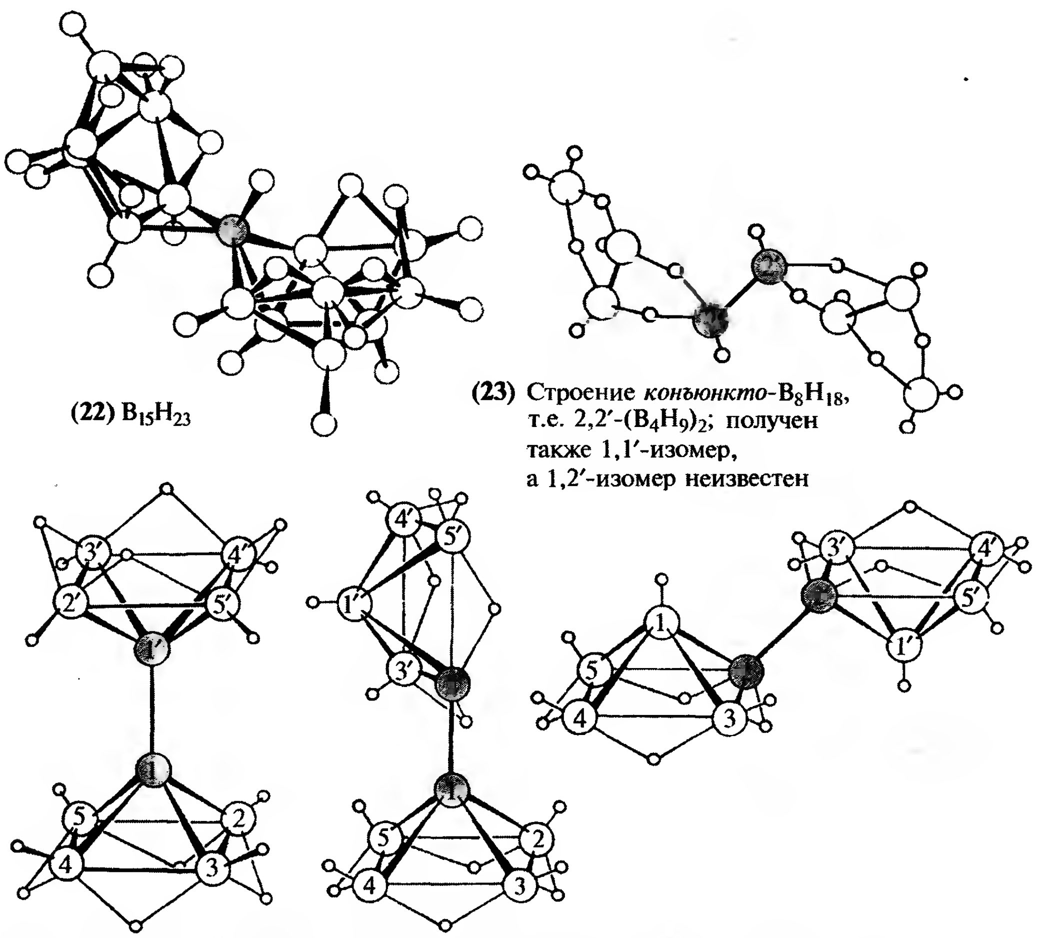
(8) B_2H_6 (9) B_5H_9 (10) B_6H_{10}

(11) $B_{10}H_{14}$ (12) B_8H_{12} (13) B_4H_{10}

(14) B_5H_{11} (15) B_6H_{12} (16) Предполагаемая структура B_8H_{14} (концевые атомы H опущены)

(17) *н*-B_9H_{15} (18) $B_2H_7^-$ (19) $B_3H_8^-$

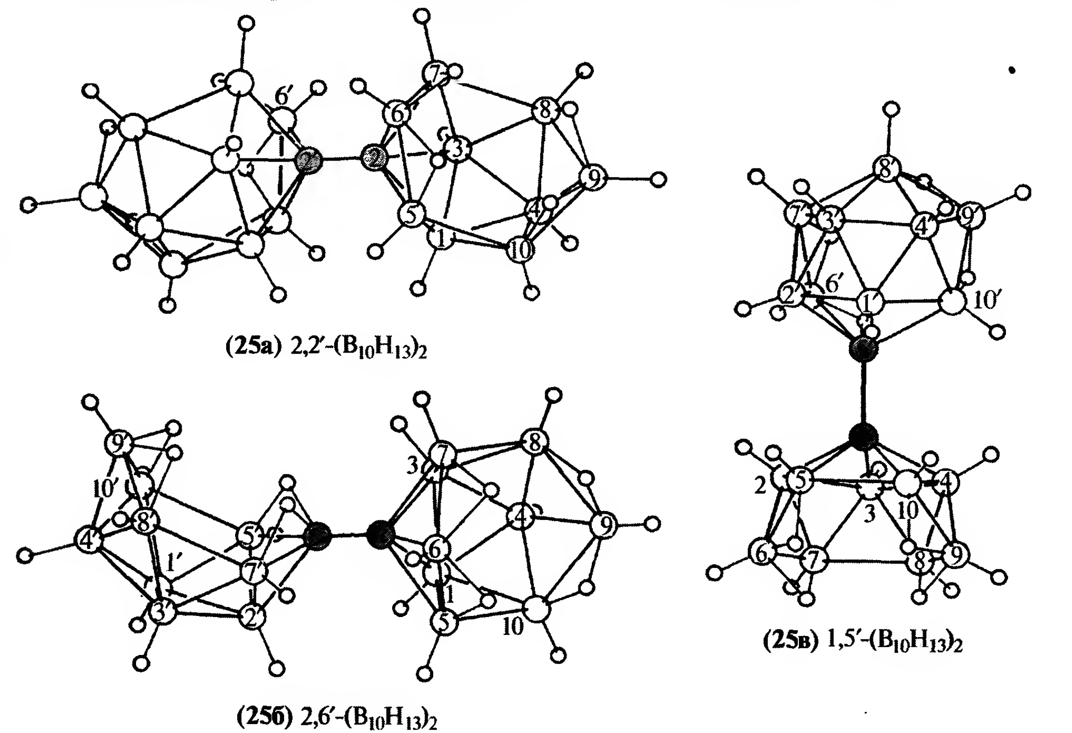
(20) $B_9H_{14}^-$ (21) $B_{10}H_{14}^{2-}$



(22) $B_{15}H_{23}$

(23) Строение *конъюнкто*-B_8H_{18}, т.е. 2,2′-$(B_4H_9)_2$; получен также 1,1′-изомер, а 1,2′-изомер неизвестен

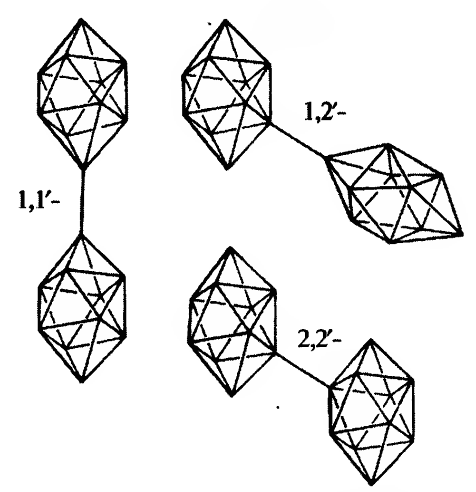
(24) Структуры трех изомеров $B_{10}H_{16}$. 1,1′-Изомер состоит из двух фрагментов пентаборана(9), связанных через апикальные атомы бора (заслоненная конфигурация), общая симметрия D_{4h}; длины связи B—B равны 0,174 нм для мостика, 0,176 нм для боковых ребер пирамид, 0,171 нм для атомов бора в основаниях пирамид



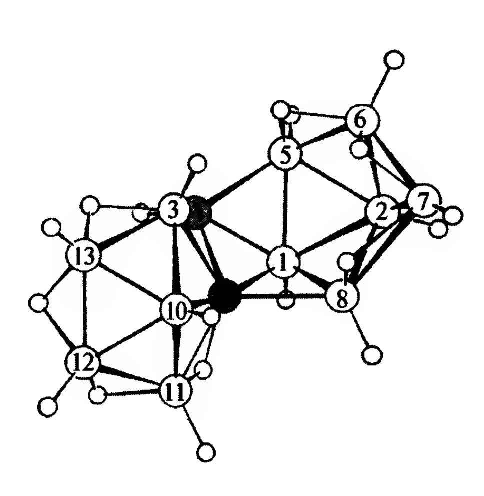
(25а) 2,2′-$(B_{10}H_{13})_2$

(25б) 2,6′-$(B_{10}H_{13})_2$

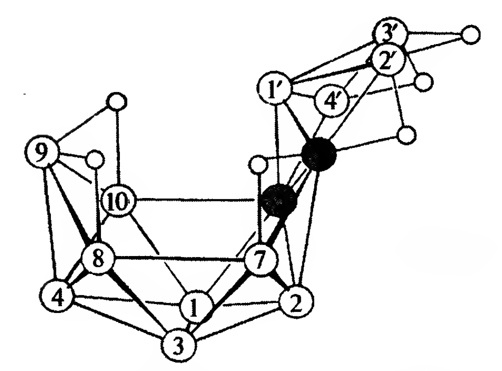
(25в) 1,5′-$(B_{10}H_{13})_2$



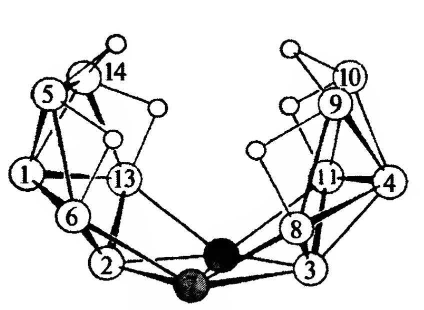
(26) Предполагаемые структуры трех изомеров $[B_{20}H_{18}]^{4-}$; концевые атомы водорода для простоты опущены (см. также с. 175)



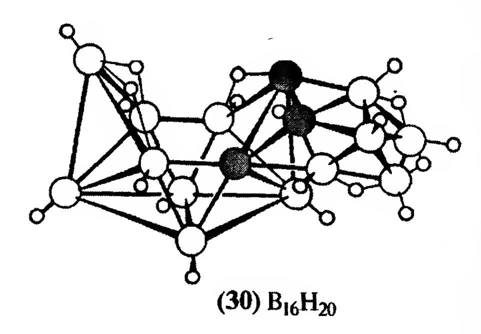
(27) $B_{13}H_{19}$



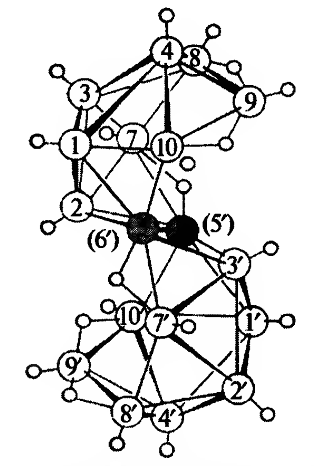
(28) Предполагаемая структура $B_{14}H_{18}$; концевые атомы водорода для простоты опущены



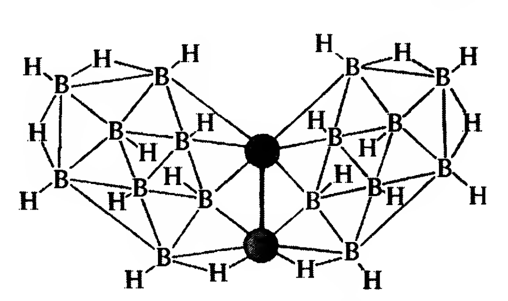
(29) $B_{14}H_{20}$; концевые атомы водорода для простоты опущены



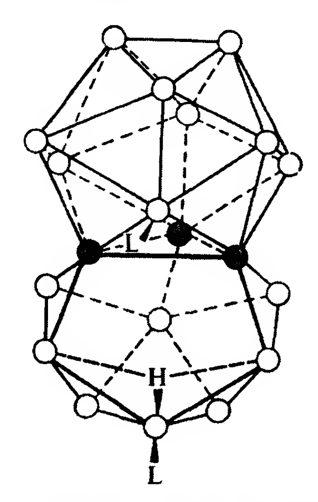
(30) $B_{16}H_{20}$



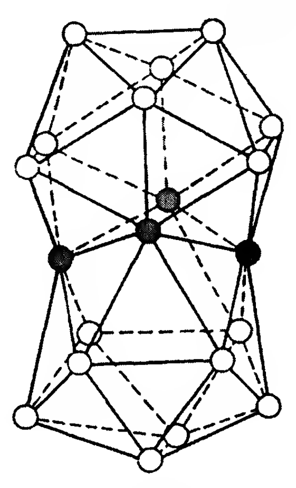
(31) *n*-$B_{18}H_{22}$ (центросимметричный)



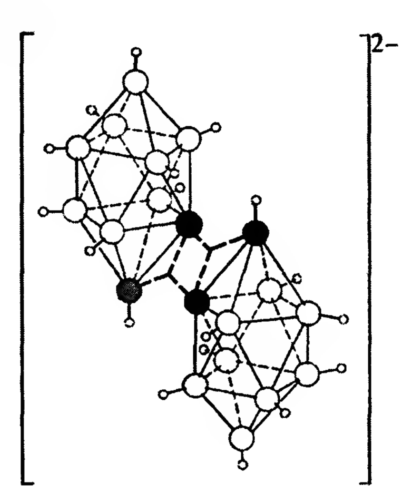
(32) Проекция структуры *i*-$B_{18}H_{22}$ на плоскость. Два фрагмента декаборана соединены в положениях 5(7′) и 6(6′) с образованием нецентросимметричной структуры с симметрией C_2



(33) Молекулярная структура $(MeCN)_2B_{20}H_{16}$ в кристаллах сольвата $(MeCN)_2B_{20}H_{16} \cdot MeCN$ (см. текст)



(34) Расположение атомов бора в *клозо*-$B_{20}H_{16}$. Каждый атом бора, кроме четырех «связывающих» атомов, соединен с внешним атомом водорода; мостики ВНВ отсутствуют



(35) Структура иона $B_{20}H_{18}^{2-}$. Две трехцентровые связи ВВВ, объединяющие два фрагмента $B_{10}H_9^-$, показаны жирными штриховыми линиями

Арахно-бораны:

B_nH_{n+6}, например B_4H_{10} **(13)**, B_5H_{11} **(14)**, B_6H_{12} **(15)**, B_8H_{14} **(16)**, *н*-B_9H_{15} **(17)**, *i*-B_9H_{15}.

$B_nH_{n+5}^-$, например $B_2H_7^-$ **(18)**, $B_3H_8^-$ **(19)**, $B_5H_{10}^-$, $B_9H_{14}^-$ **(20)**, $B_{10}H_{15}^-$.

$B_nH_{n+4}^{2-}$, например $B_{10}H_{14}^{2-}$ **(21)**.

Гифо-бораны:

B_nH_{n+8}. Ни один нейтральный боран не отнесен однозначно к этому классу, однако известные соединения B_8H_{16} и $B_{10}H_{18}$ могут оказаться *гифо*-боранами; установлено, что некоторые аддукты имеют *гифо*-структуры (с. 168).

Конъюнкто-бораны:

B_nH_m. Обнаружено по крайней мере пять различных структурных типов таких бороводородных кластеров; они имеют следующие особенности:

а) объединение за счет одного общего атома бора, например $B_{15}H_{25}$ **(22)**;

б) образование двухцентровой σ-связи В–В между двумя кластерами, например B_8H_{18}, т.е. $(B_4H_9)_2$ **(23)**, $B_{10}H_{16}$, т.е. $(B_5H_8)_2$ (3 изомера) **(24)**, $B_{20}H_{26}$, т.е. $(B_{10}H_{13})_2$ (11 возможных изомеров, большинство из которых получено и выделено); анионы этого подкласса представлены тремя изомерами $B_{20}H_{18}^{4-}$, т.е. $(B_{10}H_9^{2-})_2$ **(26)**;

в) объединение двух кластеров через два атома бора, находящихся на общем ребре, например $B_{13}H_{19}$ **(27)**, $B_{14}H_{18}$ **(28)**, $B_{14}H_{20}$ **(29)**, $B_{16}H_{20}$ **(30)**, *н*-$B_{18}H_{22}$ **(31)**, *i*-$B_{18}H_{22}$ **(32)**;

г) объединение двух кластеров через три атома бора, находящихся на общей грани; до сих пор неизвестны нейтральные бораны или бороводородные анионы с подобным строением, однако такую структуру имеет сольватный комплекс $(MeCN)_2B_{20}H_{16} \cdot MeCN$ **(33)**;

д) более тесное объединение посредством четырех атомов бора в различных конфигурациях, например $B_{20}H_{16}$ **(34)**, $B_{20}H_{18}^{2-}$ **(35)**.

Бораны обычно называют [12], указывая число атомов бора с помощью латинского префикса и число атомов водорода с помощью арабских цифр в скобках, например B_5H_9 — пентаборан(9); B_5H_{11} — пентаборан(11). Названия анионов оканчиваются на «ат» (а не на «ан»), при этом указывается число атомов водорода и бора и заряд, например $B_5H_8^-$ — октагидропентаборат(1–). Дополнительная информация дается выделенными курсивом обозначениями *клозо*-, *нидо*-, *арахно*-, *гифо*- или *конъюнкто*-, например

$B_{10}H_{10}^{2-}$ — декагидро-*клозо*-декаборат(2–) (структура **5**);

$B_{10}H_{14}$ — *нидо*-декаборан(14) (структура **11**);

$B_{10}H_{14}^{2-}$ — тетрадекагидро-*арахно*-декаборат(2–) (структура **21**);

$B_{10}H_{16}$ — 1,1′-*конъюнкто*-декаборан(16) (структура **24а**) (т.е. 1,1′-бис(*нидо*-пентаборанил)).

Детальные схемы нумерации по необходимости несколько усложнены, а в остальном используются обычные номенклатурные правила [12].

Производные боранов включают не только простые замещенные соединения, в которых атом водорода замещен атомом галогена, OH, алкильной или арильной группой, но и более разнообразные и многочисленные соединения, в которых один или более атомов бора в кластере замещены атомами других элементов главных групп, таких как углерод, фосфор или сера, а также атомами или комплексными группами различных металлов. Подобные соединения обсуждаются в следующих разделах.

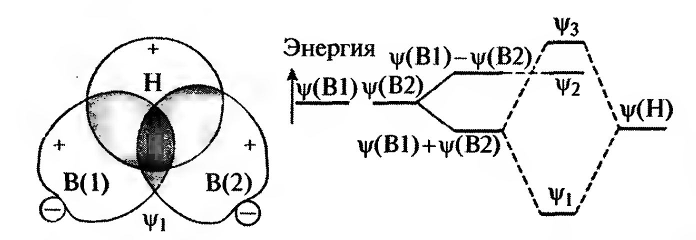


Рис. 6.12. Образование связывающей трехцентровой (B–H–B) орбитали ψ_1 из двух sp_x-гибридных орбиталей атомов B(1) и B(2) и 1*s*-орбитали атома водорода ψ(H). Три АО характеризуются близкими энергиями и заметным перекрыванием в пространстве, однако подходящую симметрию для линейной комбинации с ψ(H) имеет лишь сочетание ψ(B1) + ψ(B2)

6.4.2. Образование связей и топология

Структурная химия боранов началась в 1948 г. с определения структуры декаборана(14) методом РСА. Было установлено присутствие четырех мостиковых атомов водорода и икосаэдрического фрагмента из 10 атомов бора. Вскоре (в 1951 г.) были определены структуры диборана(6) (с водородными мостиками) и пентаборана(9). Первое удовлетворительное теоретическое объяснение образования связей в боранах датируется 1949 г., когда Х. Лонге-Хиггинс предложил концепцию трехцентровой двухэлектронной связи B–H–B. Он также распространил понятие трехцентровых и многоцентровых связей на высшие бораны. В последующие четыре десятилетия эти идеи были развиты и уточнены У. Липскомом и его группой [13].

В обычной теории ковалентной связи молекулярные орбитали (МО) образуются линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО). Например, комбинация двух АО может дать одну связывающую и одну разрыхляющую МО, и орбиталь с меньшей энергией занята парой электронов. Это частный случай более общей ситуации, когда ряд АО комбинируется по методу ЛКАО с образованием равного числа МО различной энергии: связывающих, разрыхляющих и, возможно, несвязывающих. Таким образом можно рассматривать двух-, трех- и многоцентровые орбитали. Существуют три критерия, чтобы определить, могут ли данные АО комбинироваться с образованием МО. Эти АО должны а) быть близки по энергии, б) заметно перекрываться в пространстве, в) иметь соответствующую симметрию. В химии боранов существенное значение имеют два типа трехцентровых связей: мостиковые связи B–H–B (рис. 6.12) и центральные трехцетровые связи B–B–B (рис. 6.13). В настоящее время считается, что открытые трех-

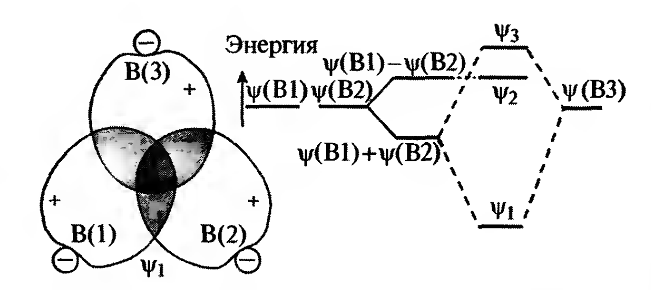
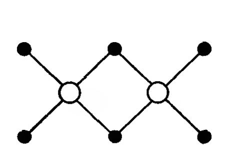


Рис. 6.13. Образование связывающей центральной трехцентровой связи ψ_1 и схематическое изображение энергий трех молекулярных орбиталей ψ_1, ψ_2 и ψ_3

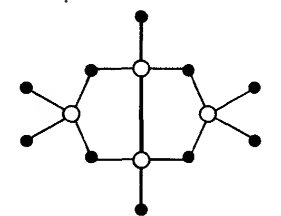
центровые связи B–B–B в боранах и их анионах не существуют, хотя они до сих пор используются для описания связывания в карборанах и других гетероатомных кластерах (с. 187). На с. 67–68 сравнивается образование трехцентровой связи B–H–B, где валентный угол на атоме водорода ~90°, и трехцентровой связи для практически линейных водородных связей A–H···B.

Локализованные трехцентровые орбитали могут быть использованы для объяснения структуры и связывания в большинстве бороводородов, не относящихся к *клозо*-боранам. Иллюстрации для некоторых типичных *нидо*- и *арахно*-боранов приведены ниже на диаграммах (проекции на плоскость) с использованием наглядных символов для обычных двухцентровых связей: B–B О–О, B–H_t О–● (t — концевой атом), центральных трехцентровых связей и мостиковых связей B–H_μ–B . Особенно важно осознать, что последние два символа представляют (каждый) одну трехцентровую связь с участием одной пары электронов. Поскольку каждый атом бора имеет три валентных электрона, а каждая связь B–H_t требует



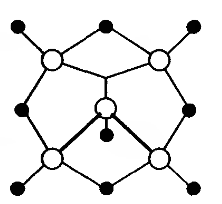
B_2H_6 (2002)

Каждая концевая группа BH_2 и каждый мостиковый атом H_μ дают по 1 электрону на образование мостика; эти 4 электрона образуют две связи B–H–B



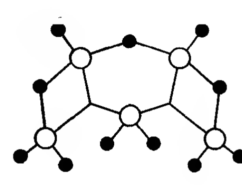
B_4H_{10} (4012)

Каждый их четырех атомов бора и четырех H_μ дает по 1 электрону, т.е. 4 пары электронов для образования четырех трехцентровых связей. Две "висячие" группы BH_t имеют каждая еще по одному электрону и по одной орбитали, которые взаимодействуют с образованием двухцентровой связи B–B

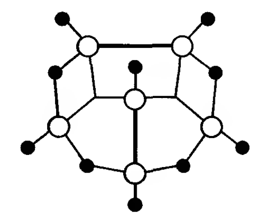


B_5H_9 (4120)

Связывание в B_5H_9 можно рассматривать как сочетание показанной структуры и трех других эквивалентных структур, в которых другие пары соседних атомов B оснований образуют с апикальным атомом бора трехцентровые связи



B_5H_{11} (3203)



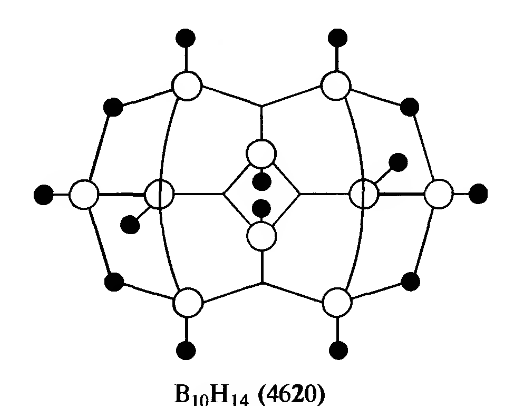
B_6H_{10} (4220)

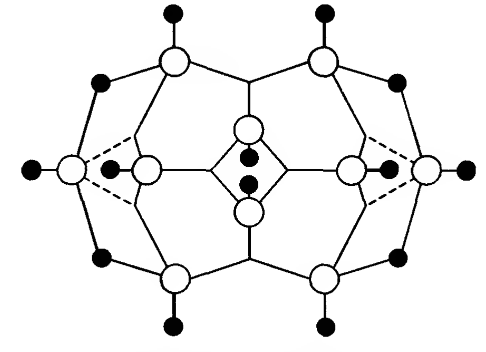
один электрон бора и один электрон водорода, следовательно, каждая группа B–H_t может передать остающиеся два электрона атома бора для образования кластера (включая связи B–H–B). Подобным образом каждая группа BH_2 может предоставить один электрон для образования кластера. Общее связывание иногда обозначают четырехзначным числом. Это так называемый фактор *styx*, где *s* — число связей B–H–B, *t* — число трехцентровых связей BBB, *y* — число двухцентровых связей BB, *x* — число групп BH_2 [13]. Примеры приведены выше на схемах.

Правильность подсчета электронов и орбиталей на этих диаграммах можно легко проверить. Поскольку каждый атом бора имеет четыре валентные орбитали ($s + 3p$), из каждого незакрашенного кружка должны выходить четыре линии. Аналогично, поскольку каждый атом бора предоставляет три электрона, а каждый атом водорода — один электрон, общее число валентных электронов для борана с формулой B_nH_m равно $(3n + m)$, а число связей в структуре должно составлять половину этого значения. Отсюда также следует, что число двухэлектронных связей в молекуле равно *n* плюс сумма отдельных чисел *styx* (например, 13 для B_5H_{11}, 14 для B_6H_{10}), что дает дополнительную проверку[1]. Для анионных частиц нужно добавить соответствующее число электронов.

Для *клозо*-боранов и для более крупных боранов с открытыми кластерами изобразить простую структуру с удовлетворительно локализованными орбиталями намного труднее; необходимо рассматривать все МО. В промежуточных случаях, таких как B_5H_9, для образования локализованных орбиталей требуется несколько «резонансных гибридов». Для $B_{10}H_{14}$ рассматривается 24 резонансных гибрида (даже если допустить, что открытые трехцентровые связи B–B–B отсутствуют). Единственным хорошим компромиссом является конфигурация (4620), показанная на с. 158, однако открытые трехцентровые связи B–B–B могут быть исключены, если «частичные» центральные трехцентровые связи заменяют пары связей B–B и B–B–B:

[1] Дополнительную проверку нетрудно провести по уравнениям баланса: а) число атомов в нейтральной молекуле борана равно $2(s + t + y + x)$, б) число скелетных электронов равно числу атомов в нейтральном боране B_nH_m, так как каждая группа BH дает два электрона, а каждый из $(m-n)$ «лишних» атомов водорода дает один электрон, что в сумме составляет $n + m$.





$B_{10}H_{14}$ с парами "частичных" трехцентровых связей

Применение упрощенного метода МО для описания связей в *клозо*-$B_6H_6^{2-}$ (структура **1**, с. 151) изложено в дополнении 6.3. Во всех анионах *клозо*-$B_nH_n^{2-}$ отсутствуют группы B–H–B и BH_2; $4n$ атомных орбиталей бора всегда распределяются следующим образом:

n — для n связывающих орбиталей ($B–H_t$);

$(n+1)$ — для скелетных связывающих МО;

$(2n–1)$ — для несвязывающих и разрыхляющих скелетных МО.

Поскольку каждый атом бора предоставляет один электрон для связи $B–H_t$ и два электрона на скелетные МО, $(n+1)$ скелетные связывающие МО заселены $2n$ электронами от n атомов бора и двумя электронами анионного заряда. Далее можно (мысленно) удалить группу BH_t и заменить ее двумя электронами для компенсации двух электронов, предоставляемых группой BH_t на МО. При этом электронейтральность можно сохранить путем присоединения соответствующего числа протонов. В результате число электронов в системе не изменится, и все связывающие МО останутся заселенными.

$B_6H_6^{2-}$ (структура 1, с. 151) $\xrightarrow{-BH\,+\,2e^-}$ $\{B_5H_5^{4-}\}$ $\xrightarrow{4H^+}$ B_5H_9 (структура 9, с. 152)

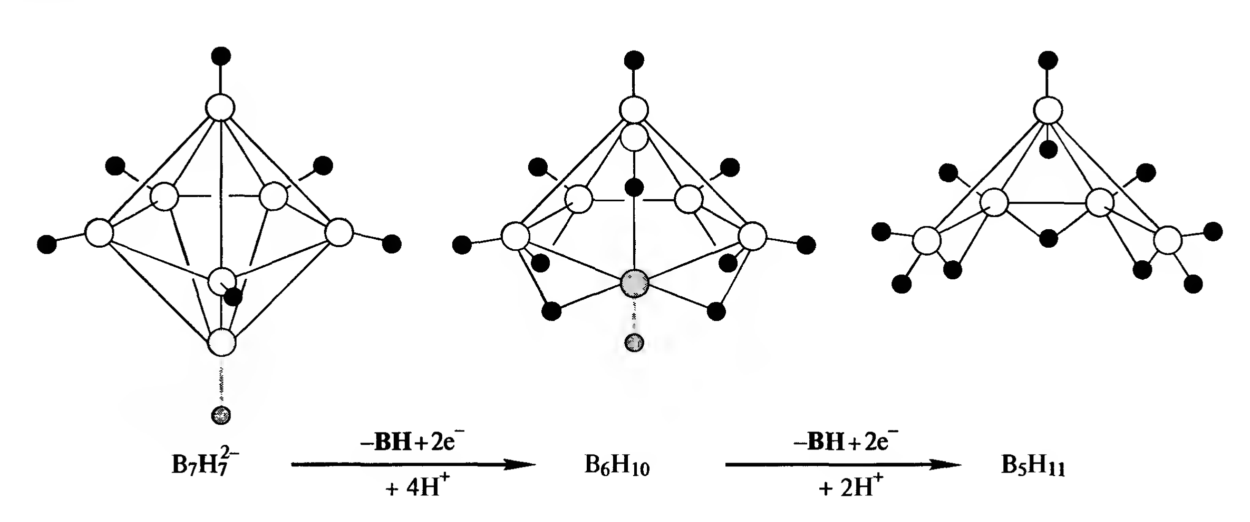
B_5H_9 $\downarrow$ $(-BH + e^-)$ $+2H^+$

$B_6H_6^{2-}$ $\xrightarrow{-2BH\,+\,4e^-}$ $\{B_4H_4^{6-}\}$ $\xrightarrow{6H^+}$ B_4H_{10} (структура 13)

Таким образом становятся понятны структурные взаимоотношения между различными *клозо*-, *нидо*- и *арахно*-боранами. Еще один пример приведен на схеме внизу страницы.

Эти соотношения были систематизированы в 1971 г. К. Уэйдом в виде ряда правил, которые не только помогают разобраться в известных структурах, но также предлагают возможные структуры для новых частиц [17]. Правила Уэйда в расширенной форме выглядят следующим образом:

анионы *клозо*-боранов имеют формулу $B_nH_n^{2-}$; атомы бора занимают n вершин n-вершинного полиэдра с треугольными гранями, эта структура требует $(n+1)$ пару скелетных связывающих электронов;



Дополнение 6.3. Описание связывания в *клозо*-$B_6H_6^{2-}$ методом МО

Клозо-$B_6H_6^{2-}$ (структура **1**) содержит правильный октаэдрический кластер (6 атомов B), окруженный бо́льшим октаэдром из 6 радиально расположенных атомов водорода. Скелетные МО для кластера B_6 образованы (по методу ЛКАО) из $2s$-, $2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-АО бора. Симметрия октаэдра подразумевает использование *sp*-гибридных орбиталей, направленных радиально наружу и внутрь от каждого атома B вдоль декартовых осей (рис. Д6.1) и двух негибридных *p*-орбиталей под прямыми углами к ним (т.е. ориентированных тангенциально к октаэдру B_6). Эти наборы АО комбинируют (с учетом симметрии) с образованием следующих МО: 24 АО шести атомов бора дают 24 МО, из которых 7 (т.е. $n+1$) являются связывающими скелетными МО, 6 используются для образования связей $B–H_t$, а остальные 11 являются разрыхляющими.

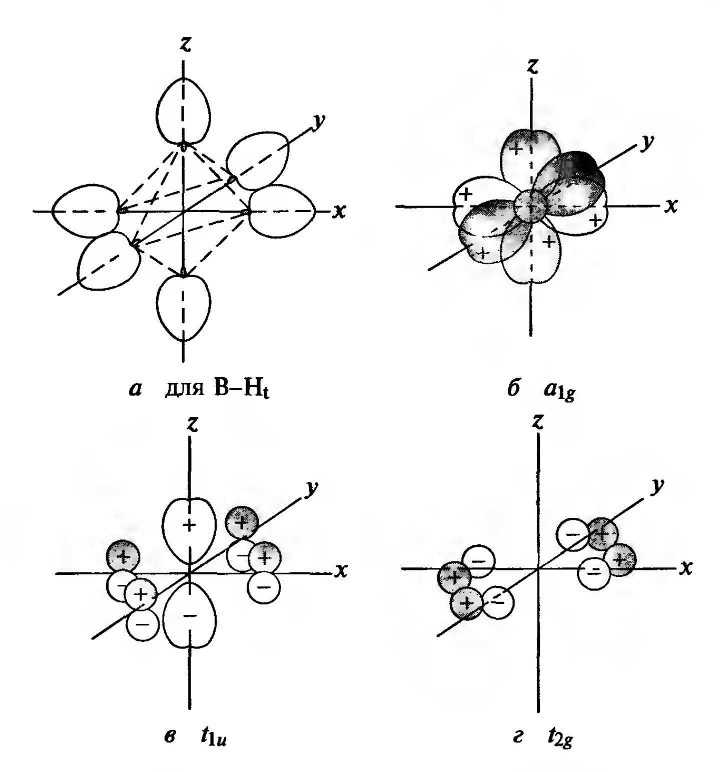


Рис. Д6.1. Симметрия орбиталей в октаэдре B_6. *а* — Шесть направленных наружу (*sp*) орбиталей используются для образования σ-связей с шестью атомами H_t. *б* — Шесть направленных внутрь (*sp*) орбиталей используются для образования скелетных связывающих молекулярных орбиталей a_{1g}. *в* — Компоненты одной из скелетных связывающих молекулярных орбиталей t_{1u}; две другие молекулярные орбитали находятся в плоскостях *yz* и *xz*. *г* — Компоненты одной из скелетных связывающих молекулярных орбиталей t_{2g}; две другие молекулярные орбитали находятся в плоскостях *yz* и *xz*.

Диаграммы также показывают, почему неизвестны нейтральные *клозо*-бораны B_nH_{n+2}: два анионных заряда эффективно располагаются на двух низких по энергии направленных внутрь орбиталях a_{1g}, которые не перекрываются с орбиталями протонов вне кластера (например, над ребрами или гранями октаэдра B_6). Замещение шести атомов H_t другими B_6 дает основу трехмерной сетки гексаборидов MB_6 (см. с. 151), так же как замещение четырех H_t в CH_4 начинает построение структуры алмаза.

Данные диаграммы с минимальными изменениями описывают также связывание в изоэлектронных частицах, таких как *клозо*-$CB_5H_6^-$, 1,2-*клозо*-$C_2B_4H_6$, 1,6-*клозо*-$C_2B_4H_6$ и т. д. (с. 175–177). Аналогичные, хотя и более сложные диаграммы можно построить для всех *клозо*-$B_nH_n^{2-}$ ($n = 6–12$). Их отличительной чертой является наличие низколежащей орбитали a_{1g} и n других скелетных связывающих МО. Таким образом, для заполнения этих орбиталей требуется $(n+1)$ пара электронов (в соответствии с правилами Уэйда, с. 158). Триумфом метода МО стало предсказание существования $B_6H_6^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ Х. Лонге-Хиггинсом в 1954–1955 гг. [14]. Через 10 лет был впервые синтезирован $B_6H_6^{2-}$, а пятью годами раньше было сообщено о получении (случайном) $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ [15, 16].

нидо-бораны имеют формулу B_nH_{n+4} с атомами бора в n вершинах $(n+1)$-вершинного полиэдра; требуется $(n+2)$ пары скелетных связывающих электронов;

арахно-бораны имеют формулу B_nH_{n+6}, n вершин $(n+2)$-вершинного полиэдра заняты атомами B, требуется $(n+3)$ пары скелетных связывающих электронов;

гифо-бораны имеют формулу B_nH_{n+8}; *n* вершин $(n+3)$-вершинного полиэдра заняты атомами В; требуется $(n+4)$ пары скелетных связывающих электронов.

Эти правила легко можно распространить на изоэлектронные анионы и карбораны ($BH \equiv B^- \equiv C$), а также на металлобораны (с. 170), металлокарбораны (с. 187) и даже на кластеры металлов, хотя они становятся менее надежными при отходе от атома бора по размерам атома, энергии ионизации, электроотрицательности и т. д.

Более сложные и точные расчеты дают заселенность орбиталей и распределение электронной плотности в молекуле борана и предсказывают возможные места электрофильной или нуклеофильной атаки. Вообще говоря, максимумы электронной плотности (и предпочтительные места для электрофильной атаки) находятся на апикальных атомах бора, наиболее удаленных от открытых граней. Соответственно, минимумы электронной плотности (и предпочтительные места для нуклеофильной атаки) находятся на атомах, участвующих в образовании связей В–Н–В. Последовательное применение этой корреляции подразумевает, что распределение электронов в активированном комплексе, образующемся в ходе реакции, следует тем же закономерностям, что и распределение в основном состоянии. Мостиковые атомы водорода являются более кислотными, чем концевые атомы водорода, и первыми уходят при образовании анионов в кислотно-основных реакциях.

6.4.3. Получение и свойства боранов

Первые методы получения бороводородов были длительными и неэффективными [10], но в настоящее время им на смену пришли современные способы, дающие высокий выход [11, 18]. Первым большим достижением была замена реакции между протонным водородом и отрицательно заряженным боридным кластером реакцией гидридных соединений, таких как LiH или $LiAlH_4$, с галогенидами или алкоксидами бора, в которых атомы бора играют роль положительных центров. Позднее С. Шор и его группа разработали систематический синтез с использованием кислотных свойств (по Льюису) BX_3 (X = F, Cl, Br) для извлечения H^- из легко доступных теперь бороводородных анионов, таких как BH_4^-, $B_3H_8^-$ и т. д. Например [19]:

$$BX_3 + BH_4^- \longrightarrow HBX_3^- + (BH_3) \longrightarrow {}^1/_2B_2H_6$$

$$BX_3 + B_3H_8^- \longrightarrow HBX_3^- + \{B_3H_7\} \longrightarrow {}^1/_2B_4H_{10} + {}^1/_2\text{“}B_2H_4\text{” полимер}$$

$$BX_3 + B_4H_9^- \longrightarrow HBX_3^- + \{B_4H_8\} \longrightarrow {}^1/_2B_5H_{11} + {}^1/_2\text{“}B_3H_5\text{” полимер}$$

$$BX_3 + B_9H_{14}^- \longrightarrow HBX_3^- + \{B_9H_{13}\} \longrightarrow {}^1/_2B_{10}H_{14} + {}^1/_2\text{“}B_8H_{10}\text{” полимер} + {}^1/_2H_2$$

После того как Р. Шеффер догадался, что *нидо*-B_6H_{10} (структура **10** с. 152, 157) может действовать как основание Льюиса по отношению к активным (за счет вакантной орбитали) радикалам бора, было получено несколько новых *конъюнкто*-боранов, например [20]:

$$B_6H_{10} + {}^1/_2B_2H_6 \xrightarrow{-H_2} \{B_7H_{11}\} \xrightarrow{B_6H_{10}} B_{13}H_{19} + H_2$$

$$B_6H_{10} + B_8H_{12} \longrightarrow B_{14}H_{22}$$

$$B_6H_{10} + \textit{изо}\text{-}B_9H_{15} \longrightarrow B_{15}H_{23}(\mathbf{22}) + H_2$$

Удобный путь для получения *конъюнкто*-боранов со связью В–В — фотолиз исходных *нидо*-боранов. Так, ультрафиолетовое облучение B_5H_9 (**9**) приводит к образованию трех изомеров *конъюнкто*-$B_{10}H_{16}$ (**24**), а такое же воздействие на $B_{10}H_{14}$ (**11**) дает смесь 1,2′- и 2,2′-$(B_{10}H_{13})_2$ (**25a**). Высокоэффективный каталитический путь получения (с использованием $PtBr_2$) *конъюнкто*-боранов, в которых два фрагмента соединены связью В–В, был разработан Л. Снеддоном с соавторами [21]. Например, B_5H_9 дает 1,2′-$(B_5H_8)_2$ (**24**), B_4H_{10} дает 1,1′-$(B_4H_9)_2$ (т.е. *конъюнкто*-B_8H_{18}, 2,2′-изомер которого показан на схеме **23**), а смесь B_4H_{10} и B_5H_9 дает 1,2′-$(B_4H_9)(B_5H_8)$, т.е. *конъюнкто*-B_9H_{17}. При использовании этого метода для смеси B_2H_6 и B_5H_9 в декане при комнатной температуре был получен первый достоверный гептаборан B_7H_{13}, в котором один из мостиковых атомов Н диборана замещен атомом бора из основания в фрагменте B_5, т.е. 1,2-μ(2-B_5H_8)B_2H_5.

Синтез дианионов *клозо*-боранов $B_nH_n^{2-}$ (**1–7**) основан в принципе на реакциях термолиза боранов в присутствии либо BH_4^-, либо амино-борановых аддуктов [9, 11]. Выход очень сильно зависит от условий (растворитель, давление и температура); часто образуются смеси продуктов. Более современный вариант — термолиз Et_4NBH_4 при 175–190 °С в течение примерно 12 ч, что дает смесь *клозо*-$B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ и *нидо*-$B_{11}H_{14}^-$. Меньшие

Таблица 6.2. Свойства некоторых боранов

нидо-Бораны				*арахно*-Бораны			
Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$
B_2H_6	−169,4	−92,6	36	B_4H_{10}	−120	18	58
B_5H_9	−46,8	60,0	54	B_5H_{11}	−122	65	67 (или 93)
B_6H_{10}	−62,3	108	71	B_6H_{12}	−82,3	~85 (экстрапол.)	111
B_8H_{12}	Разлаг.	выше −35 °С	—	B_8H_{14}	Разлаг.	выше −30 °С	—
$B_{10}H_{14}$	99,5	213	32	*н*-B_9H_{15}	2,6	28 (0,8 мм рт. ст.)	—

клозо-дианионы ($n = 6$, 7, 8) могут быть получены (с меньшим выходом) окислительным (на воздухе) разложением солей $B_9H_9^{2-}$ в присутствии EtOH, ТГФ или 1,2-диметоксиэтана.

Бораны — бесцветные диамагнитные молекулярные соединения с умеренной или низкой термической устойчивостью. Низшие бораны при комнатной температуре являются газами, однако с ростом молекулярной массы они становятся летучими жидкостями или твердыми веществами (табл. 6.2). Температуры кипения примерно такие же, как для углеводородов с той же молекулярной массой. Все бораны являются эндотермическими веществами; свободные энергии их образования $\Delta G^\circ_{обр}$ также положительны. Однако причина их термодинамической неустойчивости в исключительной прочности межатомных связей в элементарном боре и водороде, а не слабость связи В–Н. В этом отношении бораны напоминают углеводороды. Аналогично, исключительная химическая активность боранов и легкость их термолитических взаимопревращений (с. 162) не должны приводить к выводу, что связи в молекулах боранов слабые. На самом деле все наоборот: связи В–В и В–Н относятся к числу наиболее прочных из известных двухэлектронных связей, а высокая реакционная способность боранов связана, скорее, с возможностями образования альтернативных структур и наличием вакантных орбиталей с близкими энергиями. Некоторые сравнительные данные приведены в табл. 6.3 [22], которая показывает, что энтальпии связей E для двухцентровой связи В–В в боранах и для связи С–С в C_2H_6 практически совпадают и что трехцентровая двухэлектронная связь ВВВ в боранах по энтальпии очень близка к связи В–С в BMe_3.

Таблица 6.3. Сравнение некоторых энтальпий атомизации ($\Delta H^\circ_{обр}$, 298 K) и энтальпий связей (E)

$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	E, кДж · моль$^{-1}$	E, кДж · моль$^{-1}$
Н(г) 1/2 · 436	В–В (2с,2е) 332	С–С 331
В(г) 566	ВВВ (3с,2е) 380	В–С 372
С(г) 356	В–Н (2с,2е) 381	С–Н 416
	ВНВ (3с,2е) 441	Н–Н 436

Бораны — чрезвычайно реакционноспособные соединения, некоторых из них самопроизвольно воспламеняются на воздухе. *арахно*-Бораны обычно химически более активны (и менее термически устойчивы), чем *нидо*-бораны. Реакционная способность уменьшается также с ростом молекулярной массы. Анионы *клозо*-боранов исключительно устойчивы, их химическое поведение в целом может быть описано как «трехмерная ароматичность».

Гидриды бора являются чрезвычайно разносторонними химическими реагентами, однако большое разнообразие их химических реакций делает общую классификацию очень громоздкой. По этой причине их поведение будет проиллюстрировано типичными примерами из химии боранов и их анионов, приблизительно систематизированных по размеру бороводородного кластера. Почти все бораны очень токсичны при вдыхании или всасывании через кожу, хотя с ними можно легко и безопасно работать при соблюдении минимальных предосторожностей.

6.4.4. Химия малых боранов и борогидридных анионов (B_1–B_4)

Диборан занимает особое место, так как все остальные бораны можно получить из него прямыми или непрямыми методами. Он также является одним из наиболее изученных и удобных для синтеза реагентов [1, 23]. Газообразный B_2H_6 в небольших количествах удобнее всего получать реакцией I_2 с $NaBH_4$ в диглиме $(MeOCH_2CH_2)_2O$ или реакцией твердого тетрагидридобората с безводной кислотой:

$$2NaBH_4 + I_2 \xrightarrow[\text{(выход 98\%)}]{\text{диглим}} B_2H_6 + 2NaI + H_2$$

$$2NaBH_4(кр) + 2H_3PO_4(ж) \xrightarrow{\text{(выход 70\%)}} B_2H_6(г) + 2NaH_2PO_4(кр) + 2H_2(г)$$

Если B_2H_6 должен использоваться в качестве промежуточного вещества без выделения и очистки, наилучший способ состоит в добавлении Et_2OBF_3 к $NaBH_4$ в полиэфире типа диглима:

$$2NaBH_4 + 4Et_2OBF_3 \xrightarrow[25\,°C]{\text{диглим}} B_2H_6(г) + 3NaBF_4 + 4Et_2O$$

В промышленных масштабах можно восстанавливать газообразный BF_3 с помощью NaH при 180 °С, улавливая продукт по мере образования для предотвращения последующего пиролиза:

$$2BF_3(г) + 6NaH(кр) \xrightarrow{180\,°C} B_2H_6(г) + 6NaF(кр)$$

Ежегодно в мире производится около 200 т B_2H_6. При проведении всех этих реакций требуется осторожность, так как B_2H_6 самовоспламеняется. Теплота сгорания ($-\Delta H°$) на единицу массы у него выше, чем у любых других веществ, кроме H_2, BeH_2 и $Be(BH_4)_2$: $-\Delta H°(B_2H_6) = 2165$ кДж · моль$^{-1}$ = = 78,2 кДж · г$^{-1}$.

Пиролиз газообразного B_2H_6 в запаянных сосудах при температуре выше 100 °С — исключительно сложный процесс, который лишь недавно стал понятен полностью [24–27]. Начальная стадия представляет собой мономолекулярную равновесную диссоциацию B_2H_6 с образованием 2 {BH_3}, а {BH_3} затем реагирует с B_2H_6, давая {B_3H_7} и H_2 в согласованной лимитирующей реакции, протекающей через переходное состояние {B_3H_9}. Этим объясняется наблюдаемый кинетический порядок 1,5, а также интерпретируются другие особенности начальной реакции:

$$B_2H_6 \rightleftharpoons 2\{BH_3\}$$

$$\{BH_3\} + B_2H_6 \longrightarrow \{B_3H_7\} + H_2$$

В этих и последующих реакциях неустойчивые промежуточные продукты заключены в фигурные скобки.

Первый устойчивый промежуточный продукт B_4H_{10} затем превращается в B_5H_{11}:

$$\{BH_3\} + \{B_3H_7\} \rightleftharpoons B_4H_{10}$$

$$B_2H_6 + \{B_3H_7\} \longrightarrow \{BH_3\} + B_4H_{10} \rightleftharpoons B_5H_{11} + H_2$$

Сложный ряд последующих стадий дает B_5H_9, B_6H_{10}, B_6H_{12} и высшие бораны, включая $B_{10}H_{14}$ — наиболее устойчивый конечный продукт; образуются также полимерные вещества BH_x и в следовых количествах *конъюнкто*-бораны $B_{20}H_{26}$.

Тщательный контроль температуры, давления и времени реакции дает возможность оптимизировать выходы различных промежуточных боранов. Например, B_4H_{10} лучше всего получать при выдерживании B_2H_6 под давлением при 25 °С в течение 10 дней. Это дает 15%-ный выход и количественное превращение по общей реакции

$$2B_2H_6 \longrightarrow B_4H_{10} + H_2$$

Можно получить B_5H_{11} с 7-%-ным выходом реакцией B_2H_6 и B_4H_{10} в реакторе с тщательно поддерживаемой температурой +120 °С/–30 °С:

$$2B_4H_{10} + B_2H_6 \rightleftharpoons 2B_5H_{11} + 2H_2$$

Недавно был разработан другой эффективный способ синтеза этих боранов путем отщепления гидрид-иона от бороводородных анионов с помощью BBr_3 и других кислот Льюиса (см. с. 160).

Из всего изложенного выше ясно, что {BH_3} — ускользающая реакционная частица. Она существует только при предельно низких концентрациях, однако может быть выделена и изучена с помощью методики матричной изоляции. Так, ее можно генерировать термической диссоциацией слабосвязанных аддуктов (1 : 1) с основаниями Льюиса, например $PF_3 \cdot BH_3$, и изучить ее реакции [28]. Относительная устойчивость аддуктов $L \cdot BH_3$ определялась по термохимическим и спектроскопическим данным, в результате была получена следующая необычная последовательность:

$$PF_3 < CO < Et_2O < Me_2O < C_4H_8O < C_4H_8S < Et_2S < Me_2S < py < Me_3N < H^-$$

Следует отметить, что аддукты (хотя и неустойчивые) с PF_3 и CO выделены и что аддукты с органическими сульфидами более устойчивы, чем с эфирами. Таким образом, BH_3 имеет свойства акцептора класса *b* («мягкие кислоты»), несмотря на отсутствие у атома бора низких по энергии *d*-орбиталей (см. т. 2, с. 251). Лиганд H^- представляет особый случай, так как он дает симметричный тетраэдрический ион BH_4^-, изоэлектронный CH_4 и NH_4^+. Известны также многие другие комплексы BH_3 с донорными атомами N, P, As, O, S и т. д., которые легко образуются путем симметричного гомолитического расщепления мостиковых связей в B_2H_6. Однако иногда образуются продукты несимметричного (гетеролитического) расщепления, воможно, в результате стерических эффектов [29]. Например, NH_3, $MeNH_2$ и Me_2NH дают продукты несимметричного расщепления, в то время как Me_3N приводит к образованию продукта симметричного расщепления $Me_3N \cdot BH_3$ (см. схему).

Симметричное (гомолитическое) расщепление: B_2H_6 + 2L ⟶ 2 $L{\rightarrow}BH_3$

Несимметричное (гетеролитическое) расщепление: B_2H_6 + 2L ⟶ $[L_2BH_2]^+[BH_4]^-$

Помимо реакций пиролиза и расщепления связей B_2H_6 участвует в многочисленных реакциях замещения, перераспределения и сольволиза. Перечислим несколько наиболее типичных. Газообразный HCl дает B_2H_5Cl, в то время как Cl_2 (и F_2) образуют BX_3 даже при низких температурах и сильном разбавлении. Метилирование с помощью $PbMe_4$ дает B_2H_5Me, однако взаимодействие с BMe_4 приводит к образованию $Me_nB_2H_{6-n}$ ($n = 1$–4), при этом две связи BHB остаются нетронутыми. Гидролиз дает стехиометрическое количество $B(OH)_3$. Аналогичная реакция алкоголиза раньше широко использовалась для общего анализа, так как летучий $B(OMe)_3$ можно легко отогнать и определить, а число молей выделившегося H_2 равно числу атомов H в молекуле борана:

$$B_2H_6 + 6MeOH \longrightarrow 2B(OMe)_3 + 6H_2$$

Этот метод хорошо работает для всех *нидо*- и *арахно*-боранов, но не подходит для менее реакционноспособных *клозо*-анионов. Рекции B_2H_6 с NH_3 очень сложные и в зависимости от условий дают аминодиборан $H_2B(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}NH_2)BH_2$ или диаммиакат диборана $[BH_2(NH_3)_2][BH_4]$ (с. 162). При более высоких температурах образуется аналог бензола боразин $(HNBH)_3$ (см. с. 200).

Удивительно легкое присоединение B_2H_6 к алкенам и алкинам в эфирах при комнатной температуре было открыто Г. Брауном и Б. Субба Рао в 1956 г.:

$$3RCH{=}CH_2 + {}^1/_2B_2H_6 \longrightarrow B(CH_2CH_2R)_3$$

Эта реакция, которую теперь называют гидроборированием, открыла путь к количественному получению органоборанов, которые, в свою очередь, оказались очень полезными для синтеза [30, 31]. Именно за достижения в этой области Г. Брауну (Университет Пардью) в 1977 г. была присуждена Нобелевская премия по химии. Гидроборирование протекает регионспецифично, атом бора присоединяется преимущественно к наименее замещенному атому углерода (против правила Марковникова). Этот факт можно интерпретировать с точки зрения электронных факторов и относительной полярности связей (с. 144); стерические факторы действуют в том же направлении. Присоединение *цис*(*син*)-стереоспецифично. Развитие методики в последние годы привело к значительным достижениям в хиральных синтезах [32].

Диборан медленно (в течение нескольких дней) реагирует с такими металлами, как Na, K, Ca и их амальгамами (быстрее в присутствии эфира):

$$2B_2H_6 + 2Na \longrightarrow NaBH_4 + NaB_3H_8$$

Образующийся таким путем $B_3H_8^-$ стал первым полибороводородным анионом (1955 г.). Его удобнее получать по реакции

$$B_2H_6 + NaBH_4 \xrightarrow[100^\circ C]{\text{диглим}} NaB_3H_8 + H_2$$

По другому способу можно восстановить $BH_3 \cdot$ТГФ амальгамой щелочного металла (M = K, Rb, Cs) с высоким выходом продуктов, не содержащих растворителя [53]:

$$2M/Hg + 4BH_3 \cdot \text{ТГФ} \xrightarrow{\text{ТГФ}} MBH_4 + MB_3H_8$$

Тетрагидридобораты $M(BH_4)_x$ (M = Li, Be, Al) были впервые идентифицированы в 1940 г. и с тех пор широко используются как нуклеофильные восстановители, которые атакуют центры с низкой электронной плотностью, в отличие от таких электрофилов, как B_2H_6 и LBH_3, которые атакуют центры с повышенной электронной плотностью. Наиболее устойчивы производные щелочных металлов MBH_4: $LiBH_4$ разлагается выше 380 °C, а остальные (Na–Cs) устойчивы до 600 °C. Соединения MBH_4 хорошо растворимы в воде и многих других координирующих растворителях, таких как жидкий аммиак, амины, эфиры ($LiBH_4$) и полиэфиры

($NaBH_4$). Их можно получить прямым взаимодействием MH с B_2H_6 или BX_3 при комнатной температуре; часто решающее значение имеет выбор растворителя:

$$2LiH + B_2H_6 \xrightarrow{Et_2} 2LiBH_4$$

$$2NaH + B_2H_6 \xrightarrow{\text{диглим}} 2NaBH_4$$

$$4LiH + Et_2OBF_3 \longrightarrow LiBH_4 + 3LiF + Et_2O$$

$$2NaH + B_2H_6 \xrightarrow{Al_2Et_6} 2NaBH_4$$

Лабораторные методы синтеза непригодны для промышленных масштабов. Наиболее предпочтителен предложенный в начале 1960-х гг. процесс Байера, в котором используются бура или улексит, кварц, натрий и водород при умеренном давлении и температуре 450–500 °C [34]:

$$(Na_2B_4O_7 + 7SiO_2) + 16Na + 8H_2 \longrightarrow 4NaBH_4 + 7Na_2SiO_3$$

Полученную смесь экстрагируют под давлением жидким аммиаком и путем выпаривания получают продукт 98%-ной чистоты в виде порошка или гранул. Другой путь:

$$B(OMe)_3 + 4NaH \xrightarrow{250-270\,°C} NaBH_4 + 3NaOMe$$

Образующуюся смесь гидролизуют водой, а водную фазу экстрагируют с помощью Pr^iNH_2.

В настоящее время мировое производство $NaBH_4$ составляет ~3000 т в год (1990 г.).

Реакции MBH_4 с электроотрицательными элементами также часто существенно зависят от растворителя, температуры и стехиометрического соотношения реагентов. Так, $LiBH_4$ реагирует с серой при –50 °C в присутствии Et_2O с образованием $Li[BH_3SH]$, а при комнатной температуре основными продуктами являются Li_2S, $Li[B_3S_2H_6]$ и H_2. При 200 °C в отстутствие растворителя $LiBH_4$ с серой дают $LiBS_2$ и H_2 или H_2S в зависимости от того, находится ли сера в избытке. Подобным образом MBH_4 реагируют с I_2 в циклогексане при комнатной температуре с образованием BI_3, HI и MI, в то время как в диглиме количественно получается B_2H_6 (с. 161).

Продукты реакции BH_4^- с галогенидами элементов зависят от электроотрицательности элемента. Галогениды электроположительных элементов обычно образуют соответствующие $M(BH_4)_x$ (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Zn, Cd; Al, Ga, Tl^I; лантаниды; Ti, Zr, Hf и U^{IV}). Галогениды менее электроположительных элементов обычно дают гидриды или гидридные комлексы, так как производные BH_4 или неустойчивы, или не существуют. Так, $SiCl_4$ образует SiH_4; PCl_3 и PCl_5 — PH_3; Ph_2AsCl дает Ph_2AsH; $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2Cl]$ — $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2H]$ и т.д.

Особенно интересная реакция (одна из использующихся в промышленности в процессе отбеливания древесной пульпы *in situ*) — образование дитионита $S_2O_4^{2-}$ из SO_2:

$$NaBH_4 + 8NaOH + 8SO_2 \xrightarrow{(\text{выход } 90\%)} 4Na_2S_2O_4 + NaBO_2 + 6H_2O$$

В реакциях с органическими соединениями $LiBH_4$ действует как более сильный (и менее селективный) восстановитель, чем $NaBH_4$, и может использоваться, например, для восстановления сложных эфиров до спиртов. Тетрагидридоборат натрия $NaBH_4$ восстанавливает кетоны, хлорангидриды кислот и альдегиды в мягких условиях, но не затрагивает другие функциональные группы (такие как –CN, $-NO_2$, сложноэфирные группы). Его можно использовать в виде раствора в спиртах, простых эфирах, диметилсульфоксиде и даже в водных растворах щелочей (pH > 10). Классический пример его селективности приведен ниже: присходит гидрогенирование альдегидной группы с высоким выходом, а нитро-группа, атом брома, двойная связь и тиофеновое кольцо атаке не подвергаются:

O_2N–(тиофен, S)–CH=C(Br)–CHO $\xrightarrow{NaBH_4,\ EtOH}$ O_2N–(тиофен, S)–CH=C(Br)–CH_2OH

Промышленный интерес к $LiBH_4$ и особенно к $NaBH_4$ связан не только с их использованием в качестве разносторонних восстановителей органических функциональных групп и для отбеливания древесной пульпы, но также и с возможностью получения безэлектродных (химических) металлопокрытий. Традиционно использовали гипофосфит натрия NaH_2PO_2 или формальдегид (как при серебрении стекла), однако с начала 1960-х гг. начали применять $NaBH_4$ в промышленных масштабах для осаждения никеля на металлические и неметаллические основы. Такой процесс дает устойчивые к коррозии, твердые защитные покрытия; он также удобен для металлизации пластиков с целью последующего электропокрытия или для напыления

контактов в электронике. Помимо прочего химическое покрытие дает равномерную толщину слоя независимо от сложности геометрической формы основы.

В солях со щелочными металлами анион BH_4^- не проявляет координационных свойств. Однако, несмотря на изоэлектронность метану, BH_4^- выступает в роли лиганда, образуя многочисленные координационные соединения посредством трехцентровой связи B–H→M с менее электроположительными металлами [35–37]. Действительно, BH_4^- служит редким примером лиганда, который может координироваться по меньшей мере шестью способами: η^1, η^2, η^3, $\mu(\eta^2,\eta^2)$, $\mu(\eta^3)$ и $\mu(\eta^4)$. Такие комплексы обычно легко образуются при взаимодействии соответствующих (или близкородственных) галогенидов с BH_4^-, т.е. в реакциях замещения лигандов. Ниже приведены некоторые примеры:

η^1: $[Cu(\eta^1\text{-}BH_4)(PMePh_2)_3]$ (см. рис. 6.14, *а*); $[Cu(\eta^1\text{-}BH_4)\{MeC(CH_2PPh_2)_3\}]$; $[FeH(\eta^1\text{-}BH_4)\cdot(dmpe)]$ (dmpe = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$); [*транс*-$V(\eta^1\text{-}BH_4)_2(dmpe)_2$]; (а также $B_2H_7^-$, т.е. $[BH_3(\eta^1\text{-}BH_4)^-]$);

η^2: $[Al(\eta^2\text{-}BH_4)_3]$ (см. с. 220); $[Cu(\eta^2\text{-}BH_4)(PPh_3)_2]$ (см. рис. 6.14, *б*); $[Ti^{III}(\eta^2\text{-}BH_4)_3(dme)]$ (dme = 1,2-диметоксиэтан); $[Sc(\eta^2\text{-}BH_4)(\eta^5\text{-}Cp^{II})_2]$ ($Cp^{II} = \{C_5H_3(SiMe_3)_2\}$); $[Y(\eta^2\text{-}BH_4)(\eta^5\text{-}Cp^{II})_2(thf)]$;

η^3: $[M(\eta^3\text{-}BH_4)_4]$ (M = Zr, Hf, Np, Pu; см. рис. 6.14, *в*); $[Ln(\eta^3\text{-}BH_4)(\eta^5\text{-}Cp^{II})_2(thf)]$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm); $[U^{IV}(\eta^3\text{-}BH_4)_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$

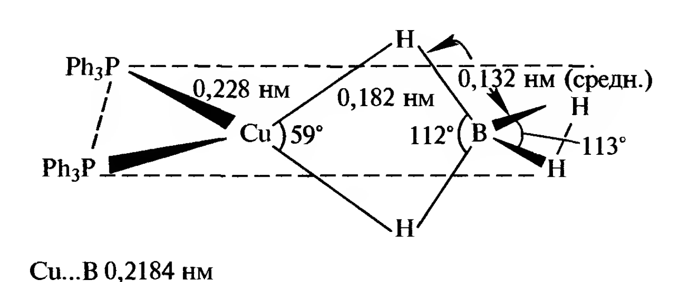
$\mu(\eta^2,\eta^2)$: $[\{RuH(tripod)\}_2(\mu{:}\eta^2,\eta^2\text{-}BH_4)]^+$ (см. рис. 6.14, *г*);

$\mu(\eta^3)$: $[Co(\mu{:}\eta^3\text{-}BH_4)]\{\mu\text{-}Ph_2P(CH_2)_5PPH_2\}]_2$ (см. рис. 6.14, *д*); $[(tmeda)Li\text{-}\mu(\eta^3\text{-}BH_4)]_2$ (tmeda = = тетраметилэтилендиамин);

$\mu(\eta^4)$: $[Ce(\mu{:}\eta^4\text{-}BH_4)(\eta^5\text{-}C_5H_3Bu_2^t)]_2$ (см. рис. 6.14, *е*).

0,118 нм; 0,133 нм; 121,7°; 0,117 нм; 0,1697 нм; 0,228 нм; Cu...B 0,2518 нм

а $[Cu^I(\eta^1\text{-}BH_4)(PMePh_2)_3]$



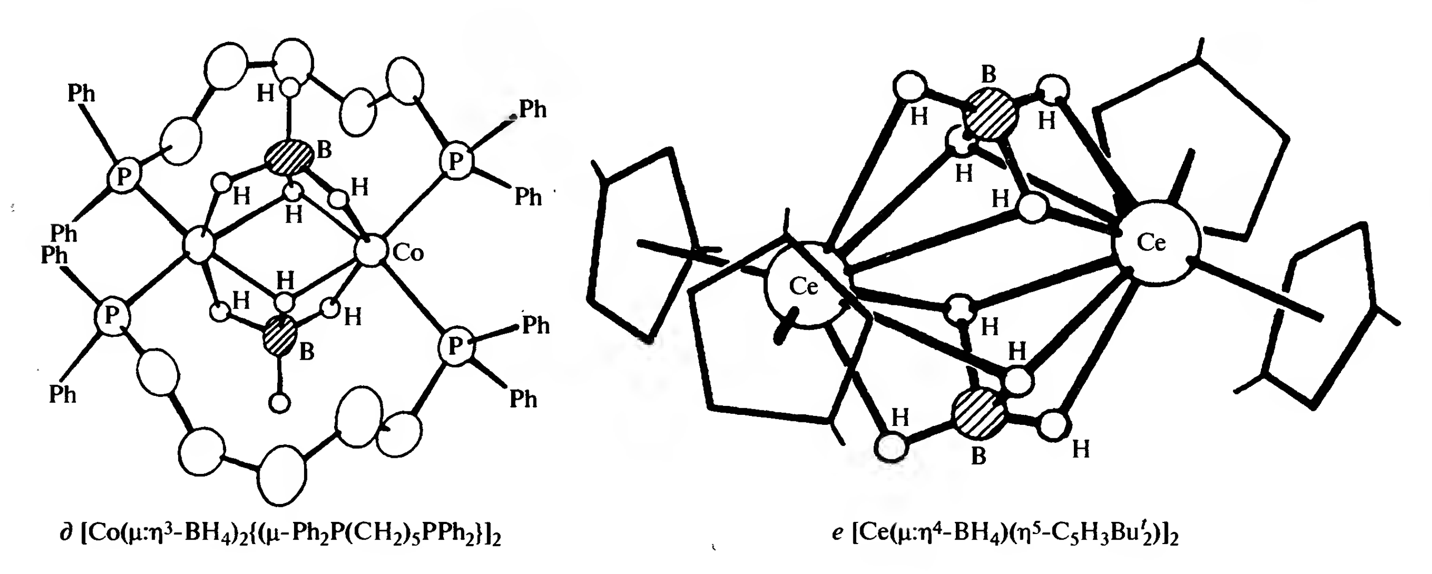
Cu...B 0,2184 нм

б $[Cu^I(\eta^2\text{-}BH_4)(PPh_3)_2]$

в $[Zr^{IV}(\eta^3\text{-}BH_4)_4]$

г $[\{RuH(tripod)\}_2(\mu{:}\eta^2,\eta^2\text{-}BH_4)]^+$

Рис. 6.14. Примеры различных способов координации BH_4^- (продолжение на следующей странице)



д $[Co(\mu{:}\eta^3\text{-}BH_4)_2\{(\mu\text{-}Ph_2P(CH_2)_5PPh_2\}]_2$ *е* $[Ce(\mu{:}\eta^4\text{-}BH_4)(\eta^5\text{-}C_5H_3Bu^t_2)]_2$

Рис. 6.14. *Продолжение*

Многие комплексы содержат в своей структуре анионы BH_4^-, координированные разными способами, например $[U^{III}(\eta^2\text{-}BH_4)(\eta^3\text{-}BH_4)_2(dmpe)_2]$. В то время как $[M(BH_4)_4]$ для M = Zr, Hf, Np, Pu являются мономерными комплексами с КЧ 12, для M = Th, Pa, U эти соединения полимерны. Координационное число при этом увеличивается до 14, и каждый атом металла координирован двумя группами $\eta^3\text{-}BH_4^-$ и четырьмя мостиковыми группами $\eta^2\text{-}BH_4^-$. Очевидно, что к факторам, определяющим способ координации, относятся размер атома металла и стерические требования других лигандов. Спектры ЯМР показывают изменчивость многих комплексов в растворе в масштабах временной шкалы метода. Это свойство, которое находят у все большего числа неорганических и металлоорганических систем, было впервые обнаружено в 1955 г. у трис-бидентатного комплекса $[Al(\eta^2\text{-}BH_4)_3]$ [38].

Ион $B_3H_8^-$ (с. 163) — треугольный кластер с симметрией C_s (а не C_{2v}) (см. рис. 6.15, *а*) [39]. Мостиковые атомы H_μ расположены в плоскости B_3, а атомы H_t — выше и ниже плоскости. Традиционно связывание в этом кластере представляли как сочетание двух связей BHB и одной связи B–B (рис. 6.15, *б*). Проведенные позднее расчеты [40]

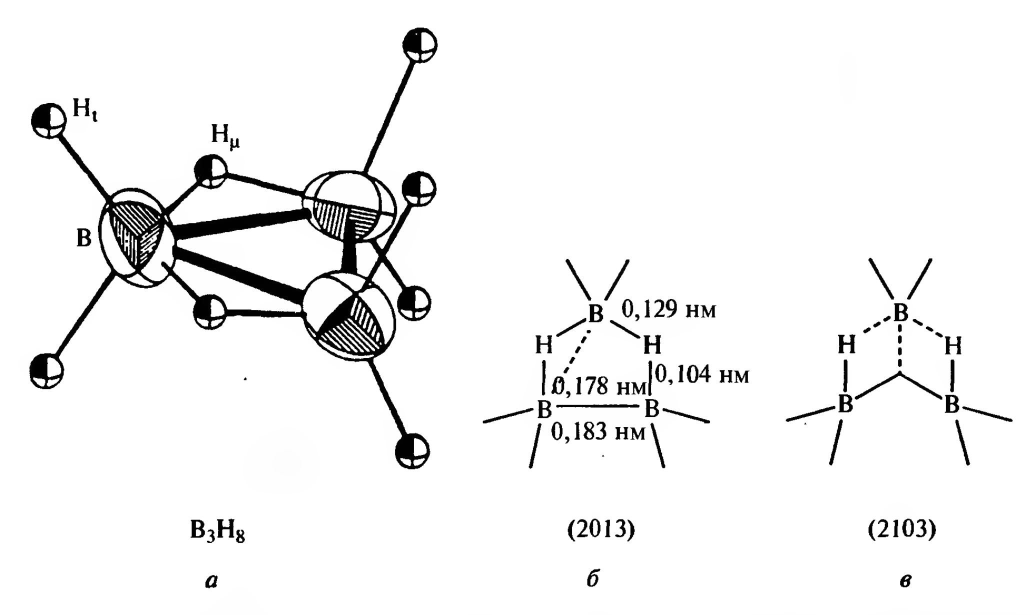


Рис. 6.15. Структура $B_3H_8^-$ с симметрией C_s (*а*); межатомные расстояния и интерпретация связывания на основе прямой связи B–B (2013) для большего (немостикового) расстояния B–B (*б*); наиболее современное (2013) описание связывания на основе трехцентровой связи BBB (*styx* см. на с. 157) (*в*)

Рис. 6.16. Реакция замещения лигандов в $[Mn(\eta^2\text{-}B_3H_8)(CO)_4]$ (см. текст)

указывают на наличие трехцентровой связи BBB, как показано на рис. 6.15, *в*.

арахно-Анион $B_3H_8^-$ — единственная бинарная частица, содержащая три атома бора и устойчивая при комнатной и более высокой температуре. Его можно рассматривать как группу $\{B_3H_7\}$, стабилизированную лигандом, т.е. $[LB_3H_7]$, в котором лигандом является H^- (ср. с BH_4^-). Однако в растворе ион полностью нежесткий: все три атома бора (и все восемь протонов) в спектрах ЯМР эквивалентны. Анион $B_3H_8^-$ обладает разнообразными химическими свойствами, действуя как восстановитель и как источник *арахно*-B_4H_{10} (с. 160). В то же время несимметричный (гетеролитический) распад B_4H_{10} в присутствии лигандов L, таких как NH_3, дает $[L_2BH_2]^+[B_3H_8]^-$.

Ион $B_3H_8^-$ также весьма интересен в роли лиганда, он образует бидентатные и даже тридентатные комплексы со многими металлами [41]. Наглядным примером служит октаэдрический 18-электронный комплекс марганца(I) $[Mn(\eta^2\text{-}B_3H_8)(CO)_4]$. Как видно из рис. 6.16, *а*, он имеет кластерное строение, родственное B_4H_{10} (**13**). При нагревании до 180 °C или облучении ультрафиолетовым светом комплекс теряет один из четырех лигандов CO и превращается в тригапто-комплекс *гран*-$[Mn(\eta^3\text{-}B_3H_8)(CO)_3]$ (рис. 6.16, *б*). Взаимодействие этого продукта с избытком CO под умеренным давлением вновь дает исходный дигапто-комплекс простой реацией замещения лигандов [42].

6.4.5. Бораны и борогидридные анионы среднего размера (B_5–B_9)

Из этой группы наиболее изучен пентаборан(9) *нидо*-B_5H_9. Его можно получить, пропуская смесь B_2H_6 и H_2 (1 : 5) при пониженном давлении через печь, нагретую до 250 °C, в течение 3 с (или в течение 15 с при 225 °C). При этом достигается выход 70% и степень превращения 30%. Другой способ — пиролиз B_2H_6 в течение 2,5 сут в статическом реакторе с горячей и холодной зонами (180 °C/–80 °C). Пентаборан B_5H_9 — бесцветная летучая жидкость (т. кип. 60,0 °C). Он термически устойчив, но химически очень активен и самопроизвольно воспламеняется на воздухе. Его структура — квадратная пирамида из атомов бора, к каждому из которых присоединен концевой атом водорода; кроме того вокруг основания располагаются четыре мостиковых атома H (структура **9**, с. 152). Длина наклонного ребра пирамиды B(1)–B(2) 0,168 нм, а расстояния между атомами бора в основании (B(2)–B(3) и т.д.) равны 0,178 нм. Другие важные геометрические параметры: $B\text{–}H_t$ 0,122 нм, $B\text{–}H_\mu$ 0,135 нм и угол $B\text{–}H_\mu\text{–}B$ 83°. Расчеты показывают, что B(1) имеет несколько бóльшую электронную плотность, чем атомы бора в основании, а H_μ имеют несколько больший положительный заряд, чем H_t. Производные с заместителем в вершине $1\text{-}XB_5H_8$ можно легко получить электрофильным замещением (например, галогенированием или алкилированием по методу Фриделя–Крафтса с использованием RX или алкенов). В то же время производные с заместителями в основании $2\text{-}XB_5H_8$ получаются в нуклеофильных реакциях с аминами или эфирами либо при изомеризации $1\text{-}XB_5H_8$ в присутствии оснований Льюиса, например гексаметилентетрамина или эфира:

$$B_5H_9 \xrightarrow{I_2,\ AlX_3} 1\text{-}IB_5H_8 \xrightarrow[(CH_2)_6N_4]{\text{основание}} 2\text{-}IB_5H_8 \xrightarrow{SbF_3} 2\text{-}FB_5H_8$$

Другие производные можно синтезировать с помощью реакций обмена:

$$2\text{-}ClB_5H_8 + NaMn(CO)_5 \longrightarrow 2\text{-}\{(CO)_5Mn\}B_5H_8 \text{ (также для Re)}$$

В реакциях B_5H_9 с основаниями Льюиса (донорами электронной пары) образуются аддукты, некоторые из них теперь относят к новой серии производных *гифо*-боранов B_nH_{n+8} (с. 155). Так, PMe_3 дает аддукт $[B_5H_9(PMe_3)_2]$, который формально аналогичен $[B_5H_{11}]^{2-}$ и неизвестному борану B_5H_{13}. Структура $[B_5H_9(PMe_3)_2]$ очень открытая и имеет форму низкой пирамиды с лигандами, присоединенными в положениях 1 и 2, и со значительно измененным расположением атомов водорода (рис. 6.17, *а*). Хелатирующие фосфиновые лиганды, такие как $(Ph_2P)_2CH_2$ и $(Ph_2PCH_2)_2$, дают комплексы с похожими структурами, однако $[B_5H_9(Me_2NCH_2CH_2NMe_2)]$ подвергается большему искажению при образовании хелата; бидентантный лиганд присоединен к одному атому бора B(2), который связан с остальной молекулой одинарной связью через апикальный атом B(1) (рис. 6.17, *б*) [43]. При использовании в качестве лиганда NH_3 (при –78 °C) происходит полное удаление одного атома бора путем несимметричного расщепления с образованием $[(NH_3)_2BH_2]^+[B_4H_7]^-$.

Пентаборан B_5H_9 ведет себя как слабая кислота Брёнстеда. В протолитических реакциях с другими боранами и бороводородными анионами было установлено, что кислотность увеличивается с ростом размера боровододородного кластера и что *арахно*-бораны проявляют более заметные кислотные свойства, чем *нидо*-бораны:

нидо-бораны: $B_5H_9 < B_6H_{10} < B_{10}H_{14} < B_{16}H_{20} < B_{18}H_{22}$

арахно-бораны: $B_4H_{10} > B_6H_{10}$; $B_4H_{10} < B_5H_{11} < B_6H_{12}$

Соответственно B_5H_9 может быть депротонирован при низких температурах с потерей H_μ и образованием $B_5H_8^-$ при использовании такого сильного основания, как алкиллитий или гидрид щелочного металла. Производные B_5H_9 с мостиковыми заместителями могут быть получены реакцией MC_5H_8 с хлорсодержащими соединениями, такими как R_2PCl, Me_3SiCl, Me_3GeCl или даже Me_2BCl с образованием соединений, в которых трехцентровая связь $B\text{–}H_\mu\text{–}B$ замещена трехцентровой связью между двумя атомами бора и атомом P, Si, Ge или B соответственно. Многие галогенидные комплексы металлов реагируют подобным образом, а продукт можно расматривать как аддукт, в котором анион $B_5H_8^-$ действует формально как двухэлектронный лиганд посредством трехцентровой связи B–M–B [44, 45]. Так, $[Cu^I(B_5H_8)(PPh_3)_2]$ (рис. 6.18, *а*) легко образуется в низкотемпературной реакции KB_5H_8 с $[CuCl(PPh_3)_3]$. Аналогичные 16-электронные комплексы были получены для многих тяжелых переходных элементов, например $[Cd(B_5H_8)Cl(PPh_3)]$, $[Ag(B_5H_8)(PPh_3)_2]$ и $[M^{II}(B_5H_8)XL_2]$, где M^{II} = Ni, Pd, Pt; X = Cl, Br, I; L_2 — дифосфин или родственный лиганд. Напротив, $[Ir^I(CO)Cl(PPh_3)_2]$ вступает в реакцию окислительного внедрения иридия, в результате кластер расширяется и возникает

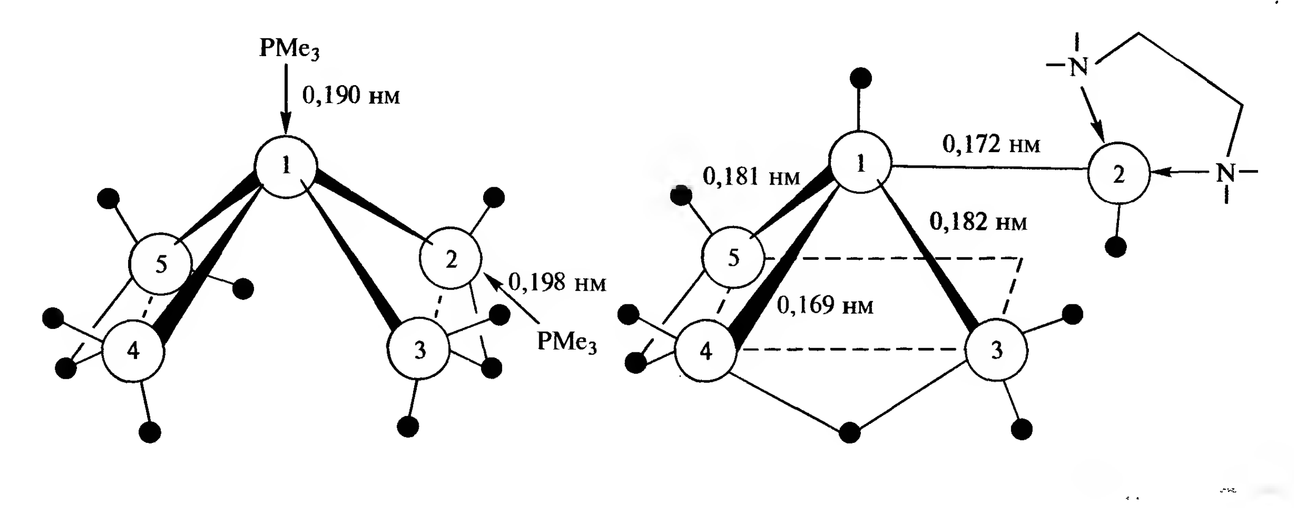


Рис. 6.17. Структуры производных *гифо*-боранов: *а* — $[B_5H_9(PMe_3)_2]$; расстояния B(1)–B(2) и B(2)–B(3) такие же, как в B_5H_9 (с. 167), однако B(3)···B(4) равно 0,295 нм (ср. B···B 0,297 нм в B_5H_{11}, структура **14**, с. 152); *б* — $[B_5H_9(Me_2NCH_2CH_2NMe_2)]$; расстояния B(2)···B(3) и B(2)···B(5) равны 0,273 и 0,272 нм соответственно

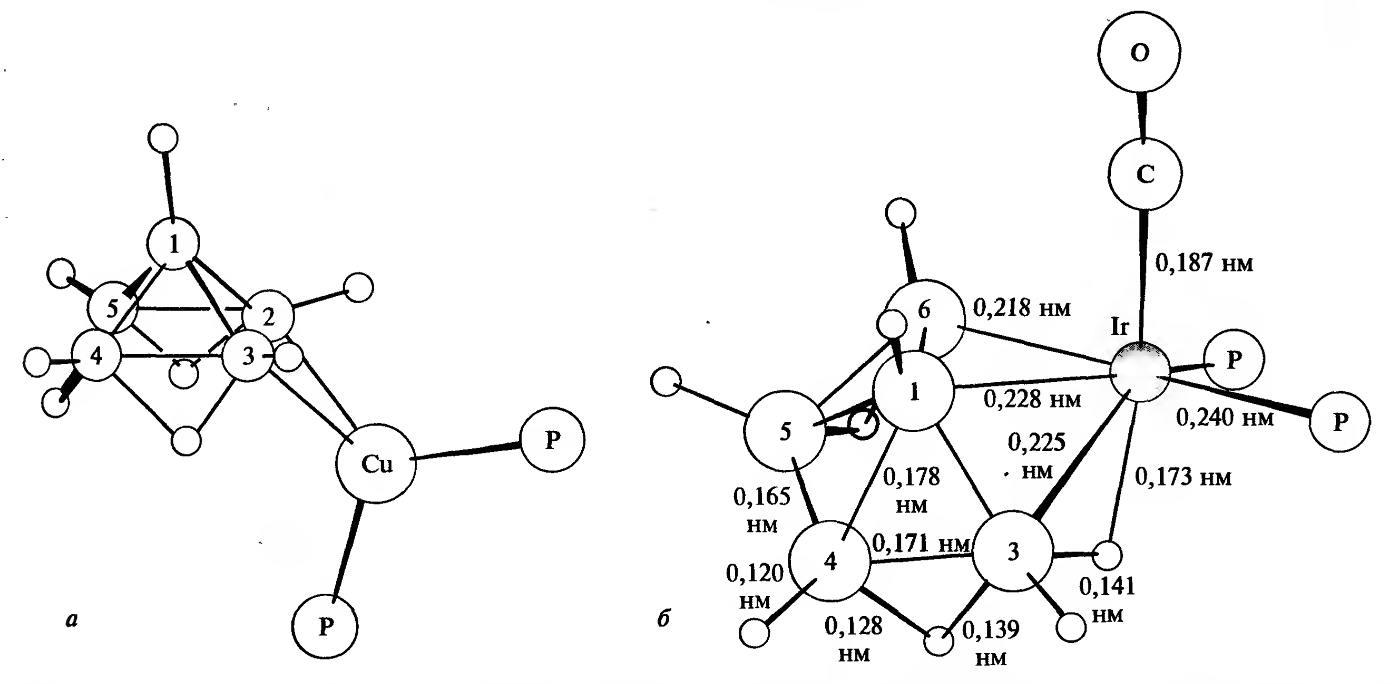


Рис. 6.18. Структура $[Cu(B_5H_8)(PPh_3)_2]$; показано образование η^2-связи группой $B_5H_8^-$ (фенильные группы для ясности опущены) (*а*); структура $[(IrB_5H_8)(CO)(PPh_3)_2]$; показано окружение атома иридия и взаимосвязь металлобороводородного кластера с *нидо*-B_6H_{10} (*б*)

$[(IrB_5H_8)(CO)(PPh_3)_2]$, который несмотря на внешнее сходство формул, имеет структуру ирида-*нидо*-гексаборана (рис. 6.18, *б*) [46]. В этом случае частица $[Ir(CO)(PPh_3)_2]$ замещает фрагмент BH_tH_μ в основании пирамиды B_6H_{10} (структура **10**, с. 152).

Реакции расширения и уменьшения размера кластера характерны для многих полиэдрических боранов и их анионов. Можно привести следующие примеры расширения кластеров [11, 47]:

$$LiB_5H_8 + {}^1/_2B_2H_6 \xrightarrow[\text{быстро}]{Et_2O,\,-78^\circ} LiB_6H_{11} \xrightarrow{HCl} B_6H_{12}$$

$$LiB_5H_8 + B_2H_6 \xrightarrow[\text{медленно}]{Me_2O,\,-78^\circ} \{LiB_7H_{14}\} \longrightarrow B_6H_{10} + LiBH_4$$

$$1{,}8B_5H_9 + MH \xrightarrow[15\text{ ч}]{\text{ТГФ, комн. темпер.}} MB_9H_{14} + H_2$$

плюс побочные продукты (M = Na, K)

$$KB_9H_{14} + 0{,}4B_5H_9 \xrightarrow[20\text{ ч}]{\text{моноглим, }85^\circ} KB_{11}H_{14} + 1{,}8H_2$$

Уменьшение размера кластера уже упоминалось в связи в реакциями несимметричного расщепления (с. 163). Другие примеры таковы:

$$[NMe_4]B_5H_8 + 6Pr^iOH \longrightarrow [NMe_4]B_3H_8 + 2B(OPr^i)_3 + 3H_2$$

$$B_5H_9 \xrightarrow{tmed} B_5H_9(tmed) \xrightarrow{MeOH} B_4H_8(tmed) + B(OMe)_3 + 2H_2$$

(где $Pr^i = Me_2CH-$, tmed = $Me_2MCH_2CH_2NMe_2$).

Может также происходить замещение фрагмента {BH} в B_5H_9 «изоэлектронными» металлоорганическими группами, такими как $\{Fe(CO)_3\}$ или $\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}$. Это иллюстрирует близкое родство между металлоборанами, кластерами металлов и металлоорганическими комплексами в целом (см. дополнение 6.4).

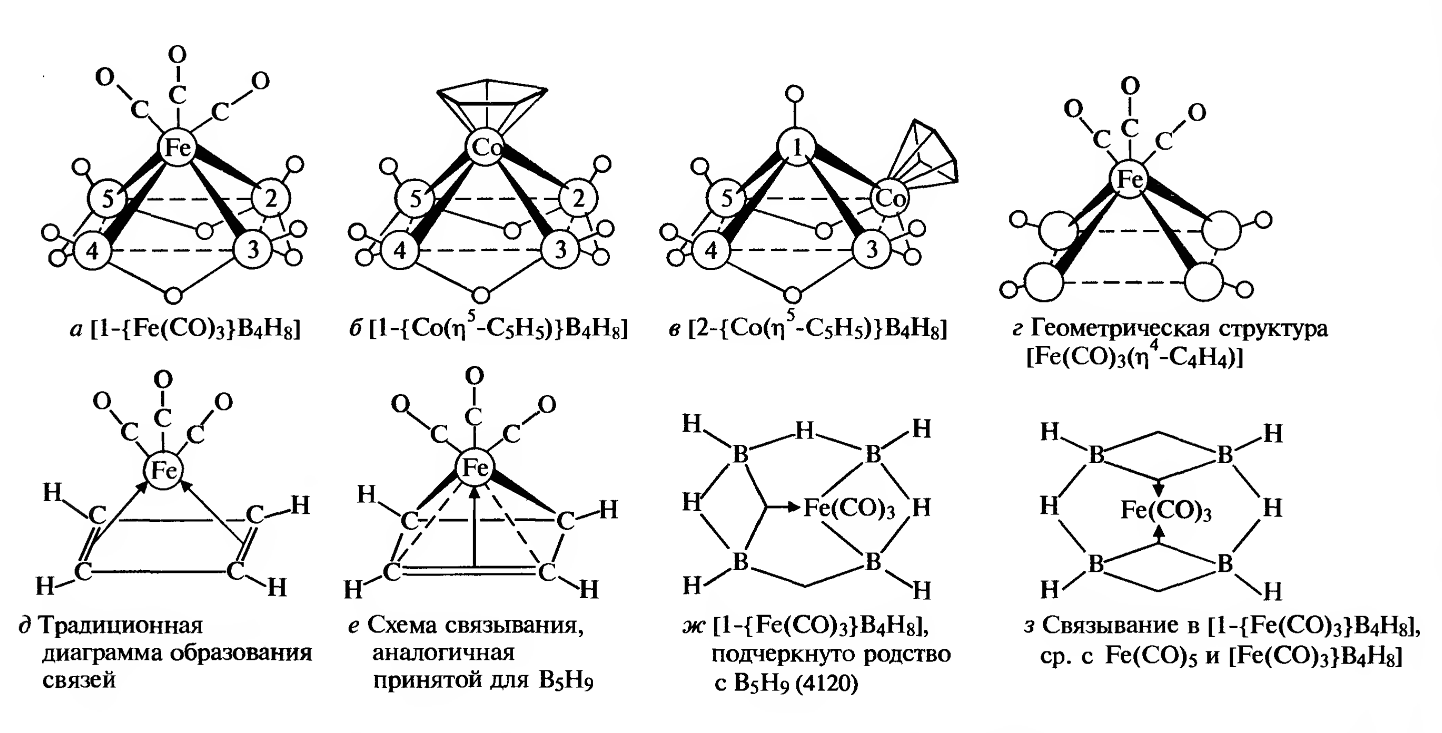
Структуры некоторых других *нидо-* и *арахно*-боранов B_5–B_9 приведены на с. 154, однако подробное обсуждение их химии выходит за рамки данной книги. Дополнительную информацию можно найти в ссылках [9, 11, 27, 51, 52].

6.4.6. Химия нидо-декаборана $B_{10}H_{14}$

Из всех полиэдрических боранов наиболее изучен декаборан. В свое время (середина 1950-х гг.) в США было налажено его многотоннажное производство в качестве потенциального высокоэнергетического топлива. В настоящее время его получают для исследований пиролизом B_2H_6 при 100–200 °C в присутствии каталитических количеств оснований Льюиса, таких как Me_2O. Соединение

Дополнение 6.4. Металлобораны, кластеры металлов и металлоорганические комплексы

Совместный пиролиз B_5H_9 и $[Fe(CO)_5]$ в реакторе с горячей и холодной зонами (220 °C/20 °C) в течение 3 дней дает оранжевое жидкое вещество (т. пл. 5 °C) с формулой $[1\text{-}\{Fe(CO)_3\}B_4H_8]$, структура которого показана на рис. *а*. Изоэлектронный комплекс $[1\text{-}\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}B_4H_8]$ (структура на рис. *б*) можно получить в виде желтых кристаллов пиролизом при 200 °C соответствующего производного с заместителем в основании $[2\text{-}\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}B_4H_8]$ (структура на рис. *в*), которое образуется в виде красных кристаллов по реакции NaB_5H_8 и $CoCl_2$ с NaC_5H_5 в ТГФ при –20 °C [49]. Механизм этой реакции неясен, образуются и другие продукты.



а $[1\text{-}\{Fe(CO)_3\}B_4H_8]$

б $[1\text{-}\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}B_4H_8]$

в $[2\text{-}\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}B_4H_8]$

г Геометрическая структура $[Fe(CO)_3(\eta^4\text{-}C_4H_4)]$

д Традиционная диаграмма образования связей

е Схема связывания, аналогичная принятой для B_5H_9

ж $[1\text{-}\{Fe(CO)_3\}B_4H_8]$, подчеркнуто родство с B_5H_9 (4120)

з Связывание в $[1\text{-}\{Fe(CO)_3\}B_4H_8]$, ср. с $Fe(CO)_5$ и $[Fe(CO)_3\}B_4H_8]$

Поскольку группа $\{BH_2\}$ изоэлектронна $\{CH\}$, эти металлобороводородные кластеры изоэлектронны аддукту циклобутадиена $[Fe(\eta^4\text{-}C_4H_4)(CO)_3]$, см. рис. *г*, *д* и *е*. Подобным образом $\{Fe(CO)_5\}$ или $\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}$ могут замещать группу $\{BH\}$ в B_5H_9; два способа описания связей приведены на рис. *ж* и *з*. Для образования кластера атом железа дает два электрона и три атомные орбитали (как и BH), что позволяет образовать две σ-связи Fe–B и принять пару электронов от соседних атомов бора с образованием трехцентровой связи BMB. Согласно этому описанию атом железа — формально октаэдрический $Fe^{II}(d^6)$. Альтернативная диаграмма (рис. *з*) подчеркивает взаимосвязь между $[1\text{-}\{Fe(CO)_3\}B_4H_8]$ и $[Fe(CO)_3(\eta^4\text{-}C_4H_4)]$ или $[Fe(CO)_5]$: атом Fe принимает две пары электронов с образованием двух трехцентровых связей BMB и формально характеризуется как Fe^0 с тригонально-бипирамидальным окружением.

Возможно замещение более одной группы $\{BH\}$ в B_5H_9 атомами металла, например в диметаллакомплексе $[1,2\text{-}\{Fe(CO)_3\}_2B_3H_7]$ [50]. Следует отметить, что карбонильное кластерное соединение $[Fe_5(CO)_{15}C]$ (т. 2, с. 435) представляет собой такой же квадратно-пирамидальный кластер, в котором пять групп $\{Fe(CO)_3\}$ замещают пять групп $\{BH\}$ в B_5H_9, а атом углерода в центре основания замещает четыре мостиковых атома водорода, давая 4 электрона, необходимых для образования связей.

Можно рассмотреть многие другие эквивалентные группы. Этот формальный метод дает унифицированный подход к поиску путей синтеза и определению структур широкого круга соединений [17, 51–53].

$B_{10}H_{14}$ — бесцветное летучее кристаллическое вещество (см. табл. 6.2, с. 161), которое нерастворимо в воде, но легко растворяется во многих органических растворителях. Его структуру (36) можно вывести из структуры 11-атомного кластера $B_{11}H_{11}^{2-}$ (с. 151) удалением одной группы BH с двумя электронами и соответствующим добавлением четырех H_μ. Расчет методом МО дает следующую последовательность распределения электронной плотности на различных атомах бора: 2, 4 > 1, 3 > 5, 7, 8, 10 > 6, 9, хотя в целом интервал отклонений от электронейтральности составляет менее ±0,1 заряда электрона на атом бора. Химические свойства $B_{10}H_{14}$ удобно рассматривать в соответствии со следующей систематикой: а) отщепление протона; б) присоединение электрона; в) образование аддуктов; г) перегруппировка, расширение и уменьшение размера кластера; д) металлобораны и другие гетеробораны.

Соединение $B_{10}H_{14}$ можно титровать в водно-спиртовой среде как одноосновную кислоту ($pK_a = 2{,}70$):

$$B_{10}H_{14} + OH^- \rightleftharpoons B_{10}H_{13}^- + H_2O$$

Протон также может быть удален при действии других сильных оснований, таких как H^-, OMe^-, NH_2^- и т. д. Ион $B_{10}H_{13}^-$ образуется за счет удаления мостикового протона (как и следовало ожидать), в результате существенно уменьшается расстояние B(5)–B(6) от 0,179 нм в $B_{10}H_{14}$ до 0,165 нм в $B_{10}H_{13}^-$ (структуры **36**, **37**). В более жестких условиях с участием в реакции NaH может быть удален второй H_μ с образованием $Na_2B_{10}H_{12}$. Вероятно, $B_{10}H_{12}^{2-}$ имеет структуру (**38**), он действует как формально бидентатный лиганд по отношению ко многим металлам (с. 173).

Электрон может быть присоединен к $B_{10}H_{14}$ прямой реакцией со щелочными металлами в эфирах, бензоле или жидком аммиаке:

$$B_{10}H_{14} + 2Na \longrightarrow Na_2B_{10}H_{14}$$

Более удобный путь получения аниона $B_{10}H_{14}^{2-}$ — взаимодействие с BH_4^- в водном растворе щелочи:

$$B_{10}H_{14} \xrightarrow{+BH_4^- -\{BH_3\}} B_{10}H_{15}^- \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} B_{10}H_{14}^{2-}$$

Структура (**39**) соответствует предсказанной топологии (2632) (с. 158) и демонстрирует, что два добавленных электрона способствуют уменьшению дефицита электронной плотности и превращению двух групп $B–H_\mu–B$ в $B–H_t$, что сопровождается появлением в структуре двух групп BH_2. Расчеты показывают, что это превращение *нидо-* в *арахно*-кластер приводит к изменению электронной плотности в положениях 2, 4 и 6, 9, так что для $B_{10}H_{14}^{2-}$ последовательность становится такой: 6, 9 > 1, 3 > 5, 7, 8, 10 > 2, 4. Параллельно происходят изменения в химических свойствах. Ион $B_{10}H_{14}^{2-}$ формально можно рассматривать как $B_{10}H_{12}L_2$ для случая $L = H^-$. Соединения промежуточной стехиометрии $B_{10}H_{13}L^-$ образуются при депротонировании $B_{10}H_{14}$ в присутствии лиганда L:

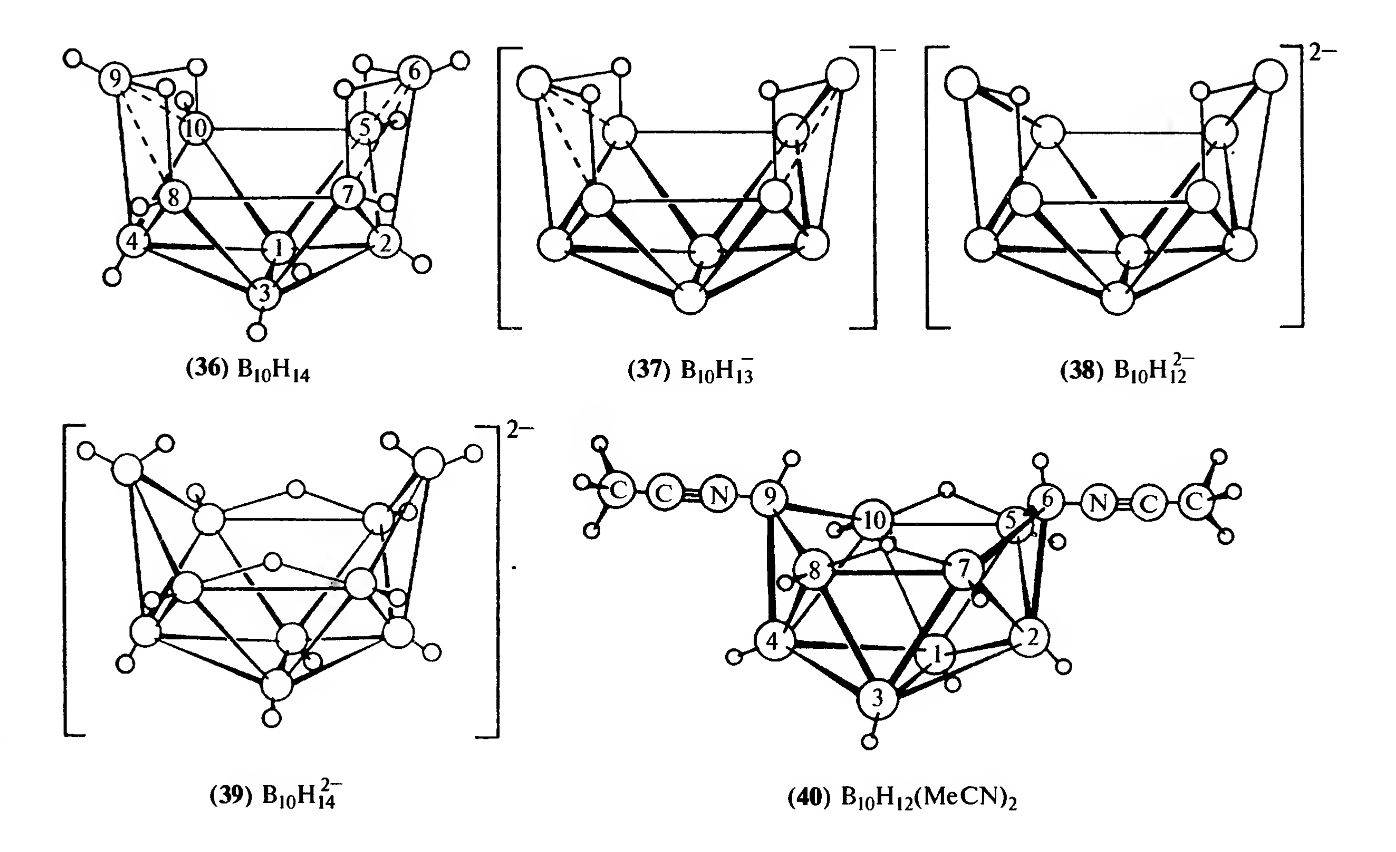
$$B_{10}H_{14} \xrightarrow{Et_2O,\, NaH} B_{10}H_{13}^- \xrightarrow{Et_2O,\, L} [B_{10}H_{13}L]^- \xrightarrow{NMe_4^+} [NMe_4][B_{10}H_{13}L]$$

Аддукты $B_{10}H_{12}L_2$ (структура **40**) можно получить прямой реакцией $B_{10}H_{14}$ с L или путем реакций замещения лигандов:

$$B_{10}H_{14} + 2MeCN \longrightarrow B_{10}H_{12}(MeCN)_2 + H_2$$

$$B_{10}H_{12}L_2 + 2L' \longrightarrow B_{10}H_{12}L'_2 + 2L$$

Лиганды L, L′ могут быть практически любыми из неорганических и органических нейтральных и анионных лигандов, однако существенные ограничения связаны с числом донорных растворителей,



(**36**) $B_{10}H_{14}$ (**37**) $B_{10}H_{13}^-$ (**38**) $B_{10}H_{12}^{2-}$

(**39**) $B_{10}H_{14}^{2-}$ (**40**) $B_{10}H_{12}(MeCN)_2$

в которых растворяется $B_{10}H_{14}$. Приблизительная последовательность расположения лигандов по устойчивости соединений такова:

$$SR_2 < RCN < AsR_3 < RCONMe_2 < P(OR)_3 < py \approx NEt_3 \approx PPh_3$$

Следует отметить устойчивость фосфиновых аддуктов, а также легкость образования соединений с тиоэфирами, что не происходит в случае эфиров. Двухлигандные аддукты умеренной устойчивости играют важную роль в активации декаборана в реакциях некоторых типов, что подробнее обсуждается в последующих параграфах, например:

замещение: $B_{10}H_{12}(SR_2)_2 + HX \xrightarrow{C_6H_6,\ 20\ ^\circ C} 6\text{-}(5\text{-})XB_{10}H_{13}$ (X = F, Cl, Br, I)

перегруппировка кластера: *арахно*-$B_{10}H_{12}(NEt_3)_2 \longrightarrow [NEt_3H]^+_2$[*клозо*-$B_{10}H_{10}]^{2-}$

расширение кластера: *арахно*-$B_{10}H_{12}(SR_2)_2$ + $2RC{\equiv}CR \longrightarrow$ *клозо*-$B_{10}H_{10}(CR)_2 + 2SR_2 + H_2$

уменьшение кластера: $B_{10}H_{12}L_2 + 3ROH \longrightarrow B_9H_{13}L + B(OR)_3 + L + H_2$

В последней реакции координированный атом бора в позиции 9 удаляется из кластера за счет сольволиза.

Электрофильное замещение в $B_{10}H_{14}$ протекает в соответствии с распределением электронной плотности в молекуле, находящейся в основном состоянии. Так, галогенирование в присутствии $AlCl_3$ приводит к образованию 1- и 2-монозамещенных производных и к 2,4-замещению. Аналогично алкилирование по Фриделю–Крафтсу с использованием $RX/AlCl_3$ (или $FeCl_3$) дает смеси продуктов, такие как 2-$MeB_{10}H_{13}$, 2,4- и 1,2-$Me_2B_{10}H_{12}$, 1,2,3- и 1,2,4-$Me_3B_{10}H_{11}$, 1,2,3,4-$Me_4B_{10}H_{10}$. Напротив, нуклеофильное замещение (подобно образованию аддуктов с основаниями Льюиса) происходит преимущественно в положение 6 (9). Например, LiMe дает в качестве основного продукта 6-$MeB_{10}H_{13}$ и меньшие количества 5-$MeB_{10}H_{13}$, 6,5(8)-$Me_2B_{10}H_{12}$ и 6,9-$Me_2B_{10}H_{12}$.

Соединение $B_{10}H_{14}$ вступает в многочисленные реакции присоединения к кластеру, в которых атомы бора или других элементов включаются в расширяющийся кластер. Так, в реакции, которая отличается от реакции, приведенной на с. 171, BH_4^- присоединяется к $B_{10}H_{14}$ с выделением H_2, образуя первоначально анион *нидо*-$B_{11}H_{14}^-$ (структура **41**), а затем *клозо*-$B_{12}H_{12}^{2-}$:

$$B_{10}H_{14} + LiBH_4 \xrightarrow{\text{моноглим, } 20\ ^\circ C} LiB_{11}H_{14} + 2H_2$$

$$B_{10}H_{14} + 2LiBH_4 \longrightarrow Li_2B_{12}H_{12} + 5H_2$$

Более удобный синтез $B_{12}H_{12}^{2-}$ с высоким выходом осуществляют прямой реакцией амин-боранов с $B_{10}H_{14}$ в отсутствие растворителей:

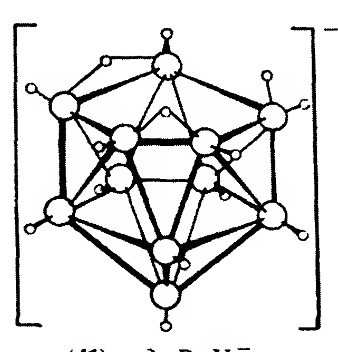
$$B_{10}H_{14} + 2Et_3NBH_3 \xrightarrow{90-100\ ^\circ C} [NEt_3H]^+_2[B_{12}H_{12}]^{2-} + 3H_2$$

Реакции гетероатомного расширения кластера можно проиллюстрировать следующими примерами:

$$B_{10}H_{14} + Me_3NaAlH_3 \xrightarrow{Et_2O} [NMe_3H]^+[AlB_{10}H_{14}]^- + H_2$$

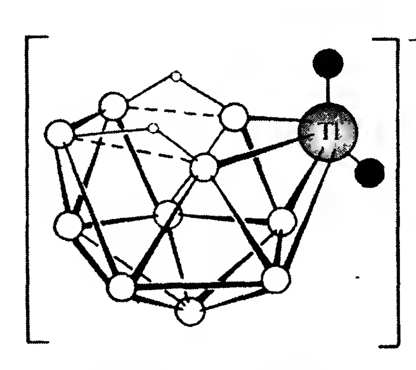
$$B_{10}H_{14} + 2TlMe_3 \xrightarrow{Et_2O} [TlMe_2]^+[B_{10}H_{12}TlMe_2]^-$$

$$B_{10}H_{14} + 2ZnR_2 \xrightarrow{Et_2O} [B_{10}H_{12}Zn(Et_2O)_2] \xrightarrow{H_2O,\ Me_4NCl} [NMe_4]^+_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$$

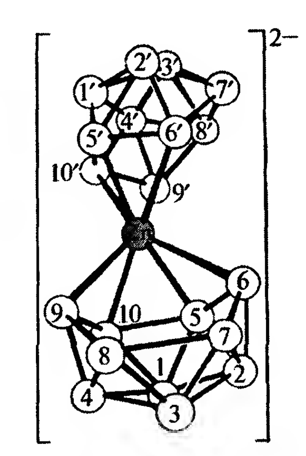


(**41**) *нидо*-$B_{11}H_{14}^-$

Открытая грань включает подвижную систему с участием двух атомов H_μ и *эндо*-атома H_t группы BH_2



(**42**) *нидо*-$[B_{10}H_{12}TlMe_2]^-$



(**43**) $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$

Дополнение 6.5. Бораны в роли лигандов

Бораны обычно рассматривают как электронодефицитные соединения, так как они имеют недостаточное число электронов для образования классических двухцентровых двухэлектронных связей между каждой парой соседних атомов. Однако в середине 1960-х гг. некоторые группы исследователей обнаружили, что многие бораны и их анионы не только не являются электронодефицитными, но и действуют как очень эффективные полигапто-лиганды. Так, они могут образовывать донорно-акцепторные комплексы (координационные соединения, гл. 19), в которых бороводородный кластер действует как донор электронов или лиганд. Практическое применение этой удивительной идеи невероятно расширило круг потенциальных бороводородных соединений [54]. Многие аспекты этой проблемы уже упоминались ранее в тексте, в этом дополнении они кратко обобщены.

Бораны могут действовать как лиганды либо за счет образования трехцентровых двухэлектронных связей B–H–M, аналогичных связям BHB, либо за счет образования прямых связей B_nM (n = 1–6), аналогичных связям B–B, BBB и т. д. Известны все варианты связывания η^1–η^6, а также редкие случаи за пределами этого интервала. Различные способы координации BH_4^- и $B_3H_8^-$ обсуждались на с. 165–168; они включают превращение связей $B–H_t$ в связи B–H→M. Использование $B_5H_8^-$ в качестве η^2-лиганда описано на с. 168–169. Считается что при этом происходит перенос на атом металла электронной пары со связи B–B. Так образуется трехцентровая связь BMB. Анион $B_5H_8^-$ может действовать также как η^1-донор при замещении концевого атома водорода в B_5H_9 атомом металла, например в прямой реакции B_5H_8Cl или B_5H_8Br с $NaM(CO)_5$ с образованием $[M(\eta^1\text{-}2\text{-}B_5H_8)(CO)_5]$ (M = Mn, Re).

Ясно, что некоторые бораны в роли кислот и оснований Льюиса проявляют амфотерные свойства: они могут действовать и как доноры электронной пары (см. выше), и как акцепторы электронной пары (например, в $L \cdot BH_3$ и $L \cdot B_3H_7$). Следовательно, бораны-доноры, предположительно, могут связывать бораны-акцепторы, образуя комплекс боран–боран, т.е. более крупный боран, например $BH_4^- + \{BH_3\} \rightarrow B_2H_7^-$ (с. 152). Таким образом, B_2H_6 можно рассматривать и как координационное соединение BH_4^- с «катионом» $\{BH_2^+\}$, и как продукт взаимной координации двух монодентатных частиц $\{BH_3\}$. Замена этих доноров более сильными лигандами, такими как NH_3 или NMe_3, приведет к несимметричному или симметричному расщеплению молекулы B_2H_6 (см. с. 163). Подобным образом B_4H_{10} можно рассматривать или как комплекс $\eta^2\text{-}B_3H_8^-$ и $\{BH_2^+\}$, или как продукт взаимной координации $\{B_3H_7\}$ и $\{BH_3\}$. Реакция с более сильными лигандами L приведет к образованию либо $[L_2BH_2]^+[B_3H_8]^-$, либо $L \cdot B_3H_7$ и $L \cdot BH_3$ (с. 166–167).

Нейтральный *нидо*-боран B_6H_{10} (структура **10**) включает связь B–B в основании пирамиды (см. с. 157), что дает ему возможность действовать в качестве лиганда, вытесняя этен из соли Цейзе (т. 2, с. 270).

$$K[Pt(\eta^2\text{-}C_2H_4)Cl_3] + 2B_6H_{10} \rightarrow \textit{транс}\text{-}[Pt(\eta^2\text{-}B_6H_{10})_2Cl_2] + C_2H_4 + KCl$$

Аналогично реакция B_6H_{10} с $Fe_2(CO)_9$ (т. 2, с. 432) при комнатной температуре приводит к выделению $Fe(CO)_5$ и образованию устойчивого летучего желтого твердого соединения $[Fe(\eta^2\text{-}B_6H_{10})(CO)_4]$. Использование таких электронодонорных свойств B_6H_{10} по отношению к активным (за счет вакантных орбиталей) радикалам бороводородов дало возможность получить новые *конъюнкто*-бораны, например $B_{13}H_{19}$, $B_{14}H_{22}$ и $B_{15}H_{23}$ (с. 160).

Другая важная концепция — представление о стабилизации за счет координации. Классический пример — стабилизация неуловимых частиц циклобутадиена $\{C_4H_4\}$ координацией с $\{Fe(CO)_3\}$ (т. 2, с. 276). Так как атом углерода изоэлектронен {BH}, то $\{C_4H_4\}$ изоэлектронен бороводородному фрагменту $\{B_4H_8\}$, который также стабилизируется координацией с $\{Fe(CO)_3\}$ или изоэлектронным $\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}$ (см. дополнение 6.4). Действительно, важная особенность химии металлоборанов состоит в значительно большей устойчивости подобных кластеров по сравнению с исходными боранами.

В результате последовательного применения принципов координационной химии были синтезированы десятки неожиданных структур, в которых полиэдрические бораны или их анионы действуют как лиганды, передавая электронную плотность на атомы металлов и образуя новые металлобороводородные кластеры [36, 44, 45, 51–54]. Найдено, что около 40 металлов выступают в этом случае в роли акцепторов (см. ниже). Изложенные выше идеи очень помогли найти прямые взаимосвязи между ранее разделенными областями химии, например химией бороводородных кластеров, металлоборанов и металлокарборанов (с. 182–188), металлоорганической химией и химией металлокластеров. Теперь ясно, что все они являются частями единого целого.

Следует подчеркнуть, что Альфред Шток, который признан первооткрывателем гидридов бора (1912 г.) [10], первым предложил использовать термин «лиганд» (на лекции в Берлине 27 ноября 1916 г.) [55]. Оба события предшествовали формулировке Г. Льюисом электронной теории валентности (1916 г.). Неудивительно, что, пусть и через 20 лет после смерти Штока в 1946 г., два таких разных направления его работы были объединены в концепции «бораны в роли лигандов».

Считают, что структура высокоактивного аниона $[AlB_{10}H_{14}]^-$ подобна структуре *нидо*-$B_{11}H_{14}^-$, где один атом бора на грани замещен атомом алюминия. Алкилы металлов реагируют несколько иначе, образуя очень устойчивые анионы металлобороводоров, которые рассматривают как комплексы бидентатного лиганда $B_{10}H_{12}^{2-}$ (структуры **42, 43**) [44, 51, 52]. Известны также многие другие комплексы $[M(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$ и $[L_2M(B_{10}H_{12})]$ с подобными структурами. Если M = Ni, Pd, Pt, координация атома металла обычно плоско-квадратная, а не псевдотетраэдрическая, как для Zn, Cd и Hg. Такие соединения были в числе первых примеров в новой и чрезвычайно плодотворной концепции, утверждающей что «электронодефицитные» бораны и их анионы могут служить мощными

стабилизирующими электронодонорными лигандами (см. дополнение 6.5).

6.4.7. Химия *клозо*-$B_nH_n^{2-}$ [1, 56, 57]

Структуры этих анионов показаны на с. 151. Механизмы реакций получения обычно неясны; главный процесс — термолиз в контролируемых условиях (с. 160–161). Многие из получаемых *клозо*-боранов не разрушаются при нагревании даже до 600 °С. Соли анионов $B_{12}H_{12}^{2-}$ и $B_{10}H_{10}^{2-}$ особенно устойчивы, поэтому их химия хорошо изучена. Как можно ожидать с учетом их заряда, они чрезвычайно устойчивы к действию нуклеофилов, но умеренно чувствительны к электрофильной атаке. Для $B_{10}H_{10}^{2-}$ предпочтительно замещение апикальных позиций 1, 10. Для монозамещенных производных $B_{10}H_9X^{2-}$ существует два геометрических изомера, для $B_{10}H_8X_2^{2-}$ — 7 изомеров и для $B_{10}H_7X_3^{2-}$ — 16 (см. структуру **5**). Многие из этих изомеров существуют, кроме того, в виде пар энантиомеров. Благодаря высокой симметрии $B_{12}H_{12}^{2-}$ имеет только один изомер для монозамещенных частиц $B_{12}H_{11}X^{2-}$, три — для $B_{12}H_{10}X_2^{2-}$ (которые иногда называют *орто-*, *мета-* и *пара-*) и пять — для $B_{12}H_9X_3^{2-}$. Особенно важным производным $B_{12}H_{12}^{2-}$ является тиол $[B_{12}H_{11}(SH)]^{2-}$, который используется для действия на опухоли мозга при нейтронозахватной терапии (см. дополнение 6.6).

Окисление *клозо*-$B_{10}H_{10}^{2-}$ водными растворами Fe^{III} или Ce^{IV} (или электрохимически) приводит к образованию *конъюнкто*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ (**44**), который может быть подвергнут фотоизомеризации в *нео*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ (**45**). Если окисление проводится при 0 °С церием(IV) или в двухфазной системе железом(III) с использованием очень концентрированных растворов $B_{10}H_{10}^{2-}$, можно выделить промежуточные частицы $B_{20}H_{19}^{3-}$ (**46**) с водородными мостиками. Восстановление *конъюнкто*-$B_{10}H_{18}^{2-}$ с помощью Na/NH_3 приводит к экваториально-экваториальному (ее) изомеру *конъюнкто*-$B_{20}H_{18}^{4-}$ (**47**). В присутствии кислотного катализатора он может быть успешно превращен в аксиально-экваториальный (ае) изомер (**49**) и, наконец, в аксиально-аксиальный (аа) изомер (**48**). Осторожное протонирование аа-изомера приводит к образованию крайне неустойчивого аниона $[аа\text{-}B_{20}H_{19}]^{3-}$, в котором *конъюнкто*-связь В–В в структуре (**48**) заменена связью $B–H_\mu–B$ (угол 91(3)°, $B–H_\mu$ 0,136(5) нм, $B_a\cdots B_a$ 0,1936 нм), при этом два *клозо*-кластера сохраняют общую ось через вершины B(1)–B(10) [61a]. Химия разнообразных производных этих частиц широко изучалась. Еще одна важная (хотя и с невыясненным механизмом) реакция *конъюнкто*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ — его разложение с высоким выходом до *н*-$B_{18}H_{22}$ при пропускании этанольного раствора через кислотную ионообменную смолу; в качестве побочного продукта образуется *изо*-$B_{18}H_{22}$. Взаимосвязь этих двух декаборановых кластеров с общими ребрами и частиц B_{20} показана в структурах (**31**) и (**32**) (с. 154).

Когда соли *клозо*-$B_{10}H_{10}^{2-}$ и *клозо*-$B_{12}H_{12}^{2-}$ пропускают через кислотную ионообменную смолу, об-

---

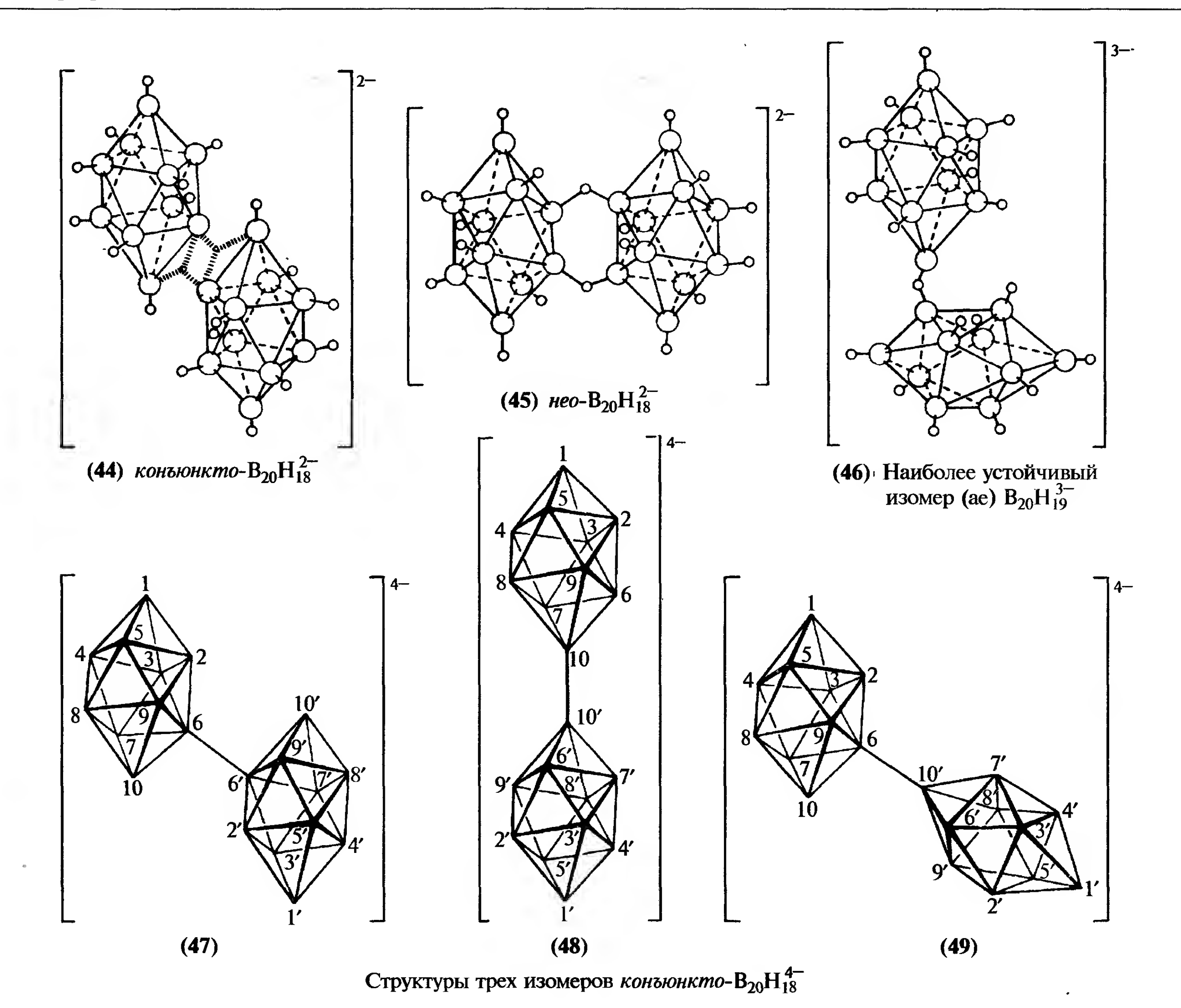
Дополнение 6.6. Нейтронозахватная терапия с использовванием бора-10

Каждый год у более чем 600 тыс. человек во всем мире обнаруживают опухоль мозга и около 1700 человек каждый день умирает от этой болезни. Использование хирургического вмешательства обычно невозможно из-за места расположения злокачественных образований и отсутствия у них четкой границы. Традиционная лучевая терапия (с применением рентгеновского или γ-излучения) через кости черепа редко бывает эффективна. Оригинальное решение этой проблемы, которое дает обнадеживающие результаты, — введение в опухоль подходящего соединения бора с последующим облучением тепловыми нейтронами, которые легко проникают (без вреда для здоровья) через нормальные ткани и сильно поглощаются изотопом ^{10}B. Как видно из табл. 6.1 (с. 143), ^{10}B в 767 тыс. раз эффективнее, чем ^{11}B, и действительно имеет одно из самых высоких значений поперечного сечения захвата нейтронов. Стратегия заключается в синтезе кластерных соединений, обогащенных ^{10}B, чтобы усилить поглощение нейтронов бором примерно в пять раз, и введении этих кластеров в клетки, составляющие опухоль мозга. Обычно достаточно однократной инъекции, например $Na_2[^{10}B_{12}H_{11}SH]$. Последующее воздействие тепловыми нейтронами из ядерного реактора высвобождает огромное количество энергии внутри тканей опухоли (и нигде больше) в результате ядерной реакции:

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \longrightarrow \{^{11}_{5}B^*\} \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{7}_{3}Li + \gamma$$

Выделяющиеся α-частицы (^4_2He) и ядра лития (^7_3Li) несут 2,4 МэВ энергии, которая излучается на расстояние в пределах нескольких микрон: α-частицы пробегают около 9 мкм, а ядра лития — около 5,5 мкм в противоположном направлении. Таким образом, радиоактивное воздействие ограничивается лишь раковыми тканями.

Это область очень активных исследований, которые объединяют химиков, занимающихся неорганическим синтезом, биохимиков, нейрохирургов, физиков-ядерщиков и инженеров ядерных реакторов. Прогресс возможен во всех этих направлениях [58, 60, 61].



(44) *конъюнкто*-$B_{20}H_{18}^{2-}$

(45) *нео*-$B_{20}H_{18}^{2-}$

(46) Наиболее устойчивый изомер (ae) $B_{20}H_{19}^{3-}$

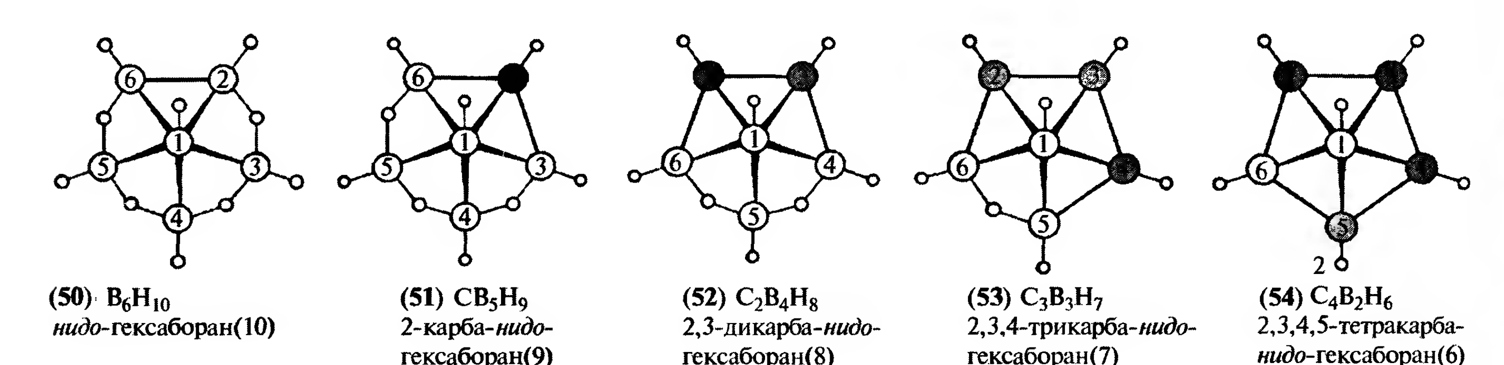
(47) **(48)** **(49)**

Структуры трех изомеров *конъюнкто*-$B_{20}H_{18}^{4-}$

разуются гидраты сильных кислот $H_2B_nH_n$. Например, $[NEt_2]_2^+[B_{10}H_{10}]^{2-}$ дает кислоту $H_2B_{10}H_{10} \cdot 4H_2O$, которая при осторожном обезвоживании переходит в дигидрат $[H_3O]_2^+[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Многократное испарение при низком давлении и комнатной температуре растворов этой кислоты в бензоле приводит к восстановительному раскрытию кластера с образованием производного *нидо*-декаборана $[6,6'-(B_{10}H_{13})_2O]$ с хорошим выходом, возможно, через образование *нидо*-6-$B_{10}H_{13}(OH)$ [62]. Структура легко возгоняющегося оксида бис(*нидо*-декаборанила) $(B_{10}H_{13})_2O$, полученного другими способами, была установлена методами рентгеноструктурного анализа [63] и спектроскопии ЯМР [64]. Еще одно интересное производное — [*клозо*-1,10-$B_{10}H_8(N_2)_2$], в котором апикальные атомы водорода в $B_{10}H_{10}^{2-}$ замещены присоединенными одним концом диазотными лигандами (см. с. 389–390): расстояние B–N равно 0,1499 нм, а расстояние N–N — 0,1091 нм [65] (ср. с. 0,1098 нм в газообразном N_2). Изоэлектронный лиганд CO выполняет ту же функцию в [*клозо*-1,10-$B_{10}H_8(CO)_2$] [66, 67]. Родственное ему устойчивое летучее соединение [*клозо*-1,12-$B_{12}H_{10}(CO)_2$], состоящее из икосаэдрических молекул, можно получить реакцией $H_2B_{12}H_{12} \cdot 4H_2O$ с CO при 130 °C и давлении 800–1000 атм в присутствии дикобальтокарбонила в качестве катализатора [67]. В отсутствие этого катализатора образуются примерно равные количества 1,7- и 1,12-изомеров.

6.5. Карбораны [1, 17, 68–71]

Карбораны стали известны в 1962–1963 гг., когда была подготовлена к публикации секретная работа, выполненная в США в конце 1950-х гг. В течение следующих 30 лет наблюдался бурный рост



(50) B_6H_{10} *нидо*-гексаборан(10)

(51) CB_5H_9 2-карба-*нидо*-гексаборан(9)

(52) $C_2B_4H_8$ 2,3-дикарба-*нидо*-гексаборан(8)

(53) $C_3B_3H_7$ 2,3,4-трикарба-*нидо*-гексаборан(7)

(54) $C_4B_2H_6$ 2,3,4,5-тетракарба-*нидо*-гексаборан(6)

активности в этой области исследований, в результате карбораны и родственные металлокарбораны (с. 182) теперь занимают стратегическую позицию в химии элементов, так как они перекрывают и объединяют несколько других больших областей, включая химию полиэдрических боранов, комплексов переходных металлов, металлокластерных соединений и металлоорганическую химию. Эта область стала настолько обширной, что можно привести лишь несколько примеров из многих тысяч известных соединений и обсудить в общих чертах структурные особенности и реакционную способность. Наибольшее число карборанов (более 95%) содержат два атома углерода в кластере, что показывает легкость их образования из алкинов (см. ниже). Некоторые соединения имеют один атом углерода; растет число соединений, у которых в вершинах кластера присутствуют три и даже четыре атома углерода.

Карбораны (или, более правильно, карбабораны) — соединения, имеющие в качестве основной структурной единицы несколько атомов углерода и бора, расположенных в вершинах полиэдра с треугольными гранями. Их структуры родственны структурам изоэлектронных боранов (с. 158) [$BH \equiv B^- \equiv C$; $BH_2 \equiv BH^- \equiv B\,L \equiv CH$]. Например, *нидо*-$B_6H_{10}$ (структуры **10**, **50**) служит основой кластерной структуры для четырех карборанов — CB_5H_9 (**51**), $C_2B_4H_8$ (**52**), $C_3B_3H_7$ (**53**) и $C_4B_2H_6$ (**54**), каждый из которых образован путем последовательного замещения атома бора в основании пирамиды атомом углерода, компенсируемого удалением одного атома H_μ. Карбораны имеют общую формулу $[(CH)_a(BH)_mH_b]^{c-}$ с a группами CH и m группами BH в вершинах полиэдра, а также с b дополнительными атомами водорода, которые могут быть или мостиковыми (H_μ), или *эндо*-атомами (т.е. располагаться тангенциально к поверхности полиэдра, что отличает их от аксиальных атомов H_t, входящих в состав групп CH или BH; H_{endo} входят в группы BH_2, которые более точно описываются как BH_tH_{endo}). Следовательно, число электронов, участвующих в образовании скелета, складывается из трех электронов от каждой группы CH, двух электронов от каждой группы BH, одного электрона от каждого H_μ или H_{endo} и c электронов от анионного заряда. Таким образом:

общее число электронных пар скелета $= {}^1/_2(3a + 2m + b + c) = n + {}^1/_2(a + b + c)$, где $n\,(= a + m)$ — число занятых вершин полиэдра;

клозо-структуры имеют $(n+1)$ пару электронов, образующих скелетные связи (скелетных электронов) (т.е. $a+b+c=2$);

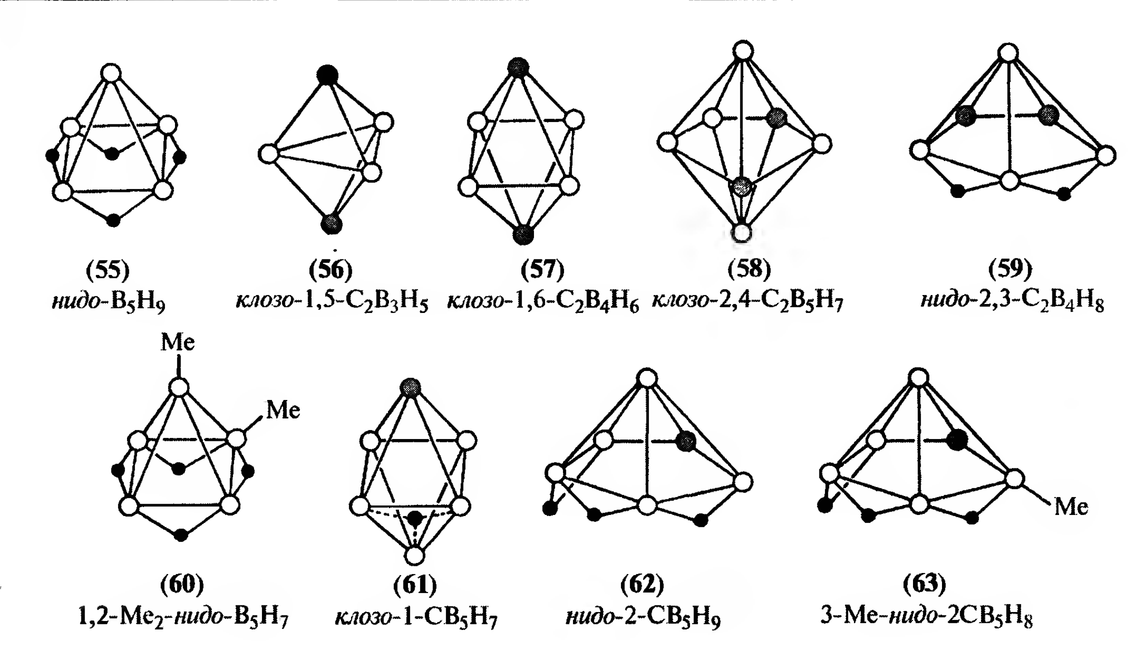
нидо-структуры имеют $(n+2)$ пары электронов, образующих скелетные связи (т.е. $a+b+c=4$);

арахно-структуры имеют $(n+3)$ пары электронов, образующих скелетные связи (т.е. $a+b+c=6$).

Если $a=0$, соединение относится к боранам или бороводородным анионам, а не карборанам. Если $b=0$, то отсутствуют H_μ и H_{endo}. Такая ситуация наблюдается для всех *клозо*-карборанов, за исключением уникального октаэдрического монокарборана 1-CB_5H_7, который содержит тройной мостик H_μ над гранью B_3 октаэдра. Если $c=0$, соединение является нейтральным карбораном, а не анионом.

Номенклатура карборанов [12] следует устоявшимся в органической химии правилам (окса–аза). Нумерация начинается с апикального атома с низшей координацией; атомы колец или поясов, расположенные в вершинах полиэдра, нумеруются последовательно по часовой стрелке; при этом в рамках данных правил атом углерода должен получить минимальный из возможных номеров[2)].

[2)] Как это часто случается в быстро развивающейся области, номенклатура и нумерация атомов для карборанов постепенно развивались с увеличением сложности. В результате использовалось много систем (часто одним и тем же автором в разные годы). Единственная надежная процедура — изображение схемы с отмеченными атомами и использование общепринятой системы нумерации.



(55) *нидо*-B_5H_9 (56) *клозо*-1,5-$C_2B_3H_5$ (57) *клозо*-1,6-$C_2B_4H_6$ (58) *клозо*-2,4-$C_2B_5H_7$ (59) *нидо*-2,3-$C_2B_4H_8$

(60) 1,2-Me_2-*нидо*-B_5H_7 (61) *клозо*-1-CB_5H_7 (62) *нидо*-2-CB_5H_9 (63) 3-Me-*нидо*-2CB_5H_8

клозо-Карбораны наиболее многочисленны и наиболее устойчивы среди карборанов. Они представляют собой бесцветные летучие жидкие или твердые вещества (в зависимости от молекулярной массы). Их можно получить из алкина и борана пиролизом или реакцией в тихом электрическом разряде. Этот путь, который обычно дает смеси, особенно удобен для получения небольших *клозо*-карборанов ($n = 5$–7) и для некоторых промежуточных *клозо*-карборанов ($n = 8$–11), например:

$$\text{нидо-}B_5H_9 \xrightarrow[500\text{–}600\,°C]{C_2H_2} \underset{(56)}{\text{клозо-1,5-}C_2B_3H_5}$$
(55)

$$+ \underset{(57)}{\text{клозо-1,6-}C_2B_4H_6} + \underset{(58)}{\text{клозо-2,4-}C_2B_5H_7}$$

В более мягких условиях образуются *нидо*-карбораны, например:

$$\text{нидо-}B_5H_9 \xrightarrow[200\,°C]{C_2H_2} \text{нидо-2,3-}C_2B_4H_8 \ (59)$$

Пиролиз *нидо*- или *арахно*-карборанов или их реакция в тихом электрическом разряде также приводит к образованию *клозо*-частиц в результате потери H_2 или диспропорционирования:

$$C_2B_nH_{n+4} \longrightarrow C_2B_nH_{n+2} + H_2$$

$$2C_2B_nH_{n+4} \longrightarrow C_2B_{n-1}H_{n+1} + C_2B_{n+1}H_{n+3} + 2H_2$$

Например, пиролиз упомянутого ранее *нидо*-2,3-$C_2B_4H_8$ дает три типа *клозо*-частиц, представленные выше, в то время как в более мягких условиях фотолитического превращения образуется менее устойчивый изомер *клозо*-1,2-$C_2B_4H_6$. Пиролиз алкилборанов при 500–600 °C особенно удобен для получения монокарборанов, хотя выход часто низкий, например:

$$\underset{(60)}{1,2\text{-}Me_2\text{-нидо-}B_5H_7} \longrightarrow \underset{(56)}{\text{клозо-1,5-}C_2B_3H_5}$$

$$+ \underset{(61)}{\text{клозо-1-}CB_5H_7} + \underset{(62)}{\text{нидо-2-}CB_5H_9}$$

$$+ \underset{(63)}{3\text{-Me-нидо-2-}CB_5H_8}$$

Реакции расширения кластера с использованием диборана представляют еще один способ получения промежуточных *клозо*-карборанов, например:

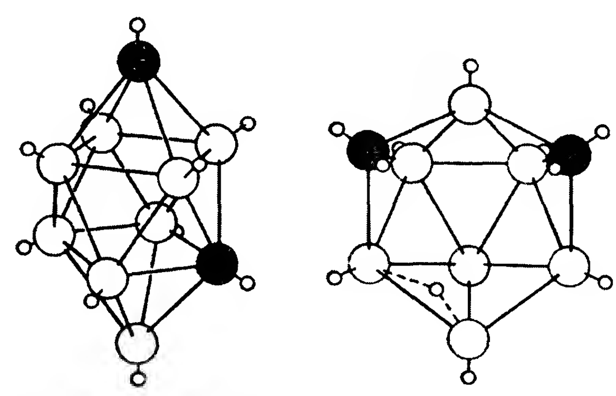
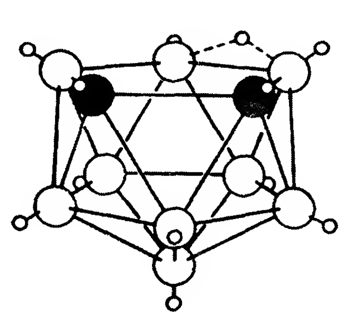
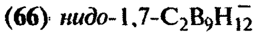
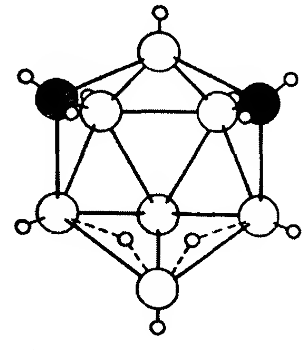
$$\text{клозо-1,7-}C_2B_6H_8 + {}^1/_2B_2H_6 \longrightarrow \text{клозо-1,6-}C_2B_7H_9 + H_2$$

$$\text{клозо-1,6-}C_2B_7H_9 + {}^1/_2B_2H_6 \longrightarrow \text{клозо-1,6-}C_2B_8H_{10} + H_2$$

Напротив, реакции уменьшения размера кластера приводят к более открытым структурам, например:

$$\underset{(64)}{\text{клозо-1,6-}C_2B_8H_{10}} \xrightarrow[OH^- + 2H_2O]{\text{щелочной гидролиз}} \underset{(65)}{\text{арахно-1,3-}C_2B_7H_{12}^-} + B(OH)_3$$

$$\underset{(66)}{\text{нидо-1,7-}C_2B_9H_{12}^-} \xrightarrow[+6H_2O\,-\,6e^-]{\text{окисление хромовой кислотой}} \underset{(67)}{\text{арахно-1,3-}C_2B_7H_{13}} + 2B(OH)_3 + 5H^+$$

(64) *клозо*-1,6-$C_2B_8H_{10}$ **(65)** *арахно*-1,3-$C_2B_7H_{12}^-$ **(66)** *нидо*-1,7-$C_2B_9H_{12}^-$ **(67)** *арахно*-1,3-$C_2B_7H_{13}$

Ниже приведены другие удобные способы получения карборанов, выбранные из растущего числа текущих публикаций. Карбораны с одним атомом углерода могут быть получены с хорошим выходом гидроборированием алкенов (катализаторы — переходные металлы) с последующей термической перегруппировкой промежуточного продукта, например [72]:

$$B_5H_9 + [(MeC{\equiv}CMe)Co_2(CO)_6] \xrightarrow{75\,^\circ C}$$
$$[\textit{нидо}\text{-}B_5H_8\text{-2-}(CMe{=}CHMe)] \xrightarrow{355\,^\circ C}$$
$$[\textit{нидо}\text{-2-}CB_5H_7\text{-2-Me-3(или 4)-Et)}]$$

(см. структуру **51**)

Каждый из изомеров образуется примерно с 30%-ным выходом. Реакция *нидо*-$B_{10}H_{14}$ с бис(триметилсилил)этином $Me_3SiC{\equiv}CSiMe_3$, промотируемая Me_2S, приводит к внедрению одного атома углерода путем внутреннего гидроборирования, при этом группа $SiMe_3$ мигрирует, давая с 28%-ным выходом соединение [*нидо*-7-$CB_{10}H_{11}$-7-{$(Me_3Si)_2CH$}-9-(Me_2S)] (структура **68**). Новые дикарбабораны можно получить из заранее приготовленных *нидо*-дикарбаборанов или восстанавливая их с образованием соответствующих *арахно*-частиц [74], или реакцией «образования шапки» с получением *клозо*-дикарбаборана [75], например:

$$\textit{нидо}\text{-}C_2B_8H_{12} \xrightarrow[\text{EtOH, KOH}]{\text{NaBH}_4\text{ в}} \textit{арахно}\text{-6,9-}C_2B_8H_{14}\ \mathbf{(69)}$$

$$\textit{нидо}\text{-2,3-}Et_2C_2B_4H_6\ \mathbf{(52)} + Et_3NBH_3 \xrightarrow{140\,^\circ C}$$
$$\textit{клозо}\text{-2,3-}Et_2C_2B_5H_5 + 2H_2 + NEt_3$$

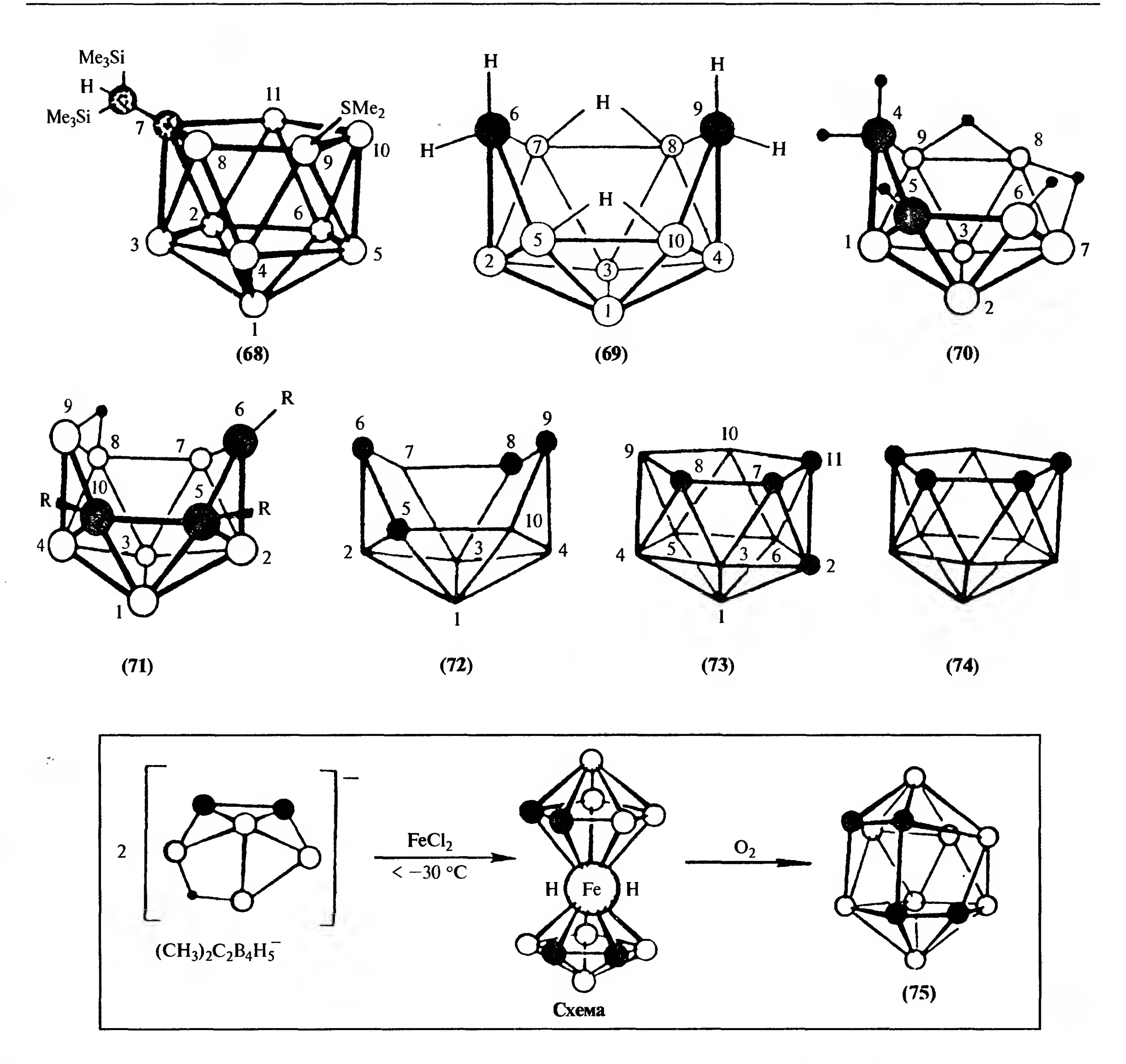
Удобный способ получения карборанов с тремя атомами углерода — гидроборирование алкина заранее синтезированными дикарбаборанами. Так реакция этина (или пропина) с *арахно*-4,5-$C_2B_7H_{13}$ **(70)** в гексане при 120 °С дает смесь три- и тетракарбаборанов, например **(71)**, **(72)**, **(73)**, **(74)**, с небольшими выходами [76]. Доступность других тетракарбаборанов существенно облегчается реакциями окислительного присоединения, открытыми в 1974 г. Они включают конструирование больших кластеров за счет промотируемого металлом объединения по грани меньших кластеров [71]. Например, депротонирование мостика в соединении 2,3-$R_2C_2B_4H_6$ (см. структуру **52**) гидридом щелочного металла с последующим действием $FeCl_2$ и выдерживанием в O_2 приводит к целевому продукту $RC_4B_8H_8$ **(75)** (см. схему на с. 179). Исходное вещество можно получить в граммовых количествах при комнатной температуре реакцией B_5H_9 с алкинами в присутствии NEt_3:

$$B_5H_9 + R_2C_2 + NEt_3 \longrightarrow 2,3\text{-}R_2C_2B_4H_6\ \mathbf{(52)}$$
$$+ Et_3NBH_3$$

Промотируемые металлом реакции внедрения алкина — еще один хороший метод синтеза (геометрию кластера и нумерацию атомов в кластере см. на схеме структуры **12**) [77]:

$$2,3\text{-}Et_2C_2B_4H_6\ \mathbf{(52)} + NaH + MeC{\equiv}CMe$$
$$+ NiCl_2 \xrightarrow{\text{ТГФ}} 4,5,7,8\text{-}Me_3Et_2C_4B_4H_4$$

В целом *нидо*-(и *арахно*-) карбораны термически менее устойчивы, чем соответствующие *клозо*-соединения, они также менее устойчивы к окислению атмосферным воздухом и другим реакциям благодаря более открытой структуре и присутствию лабильных атомов водорода на открытых гранях. Большинство *клозо*-карборанов устойчиво по крайней мере до 400 °С, хотя они могут перегруппировываться в более устойчивые изомеры, в которых расстояние между атомами углерода увеличено. Ряд обобщений, касающихся структур и связывания, приведены в дополнении 6.7. Следует отметить, что кинетический контроль в ходе синтеза может привести к выделению термодинамически менее ус-



(68) (69) (70)

(71) (72) (73) (74)

(75)

Схема

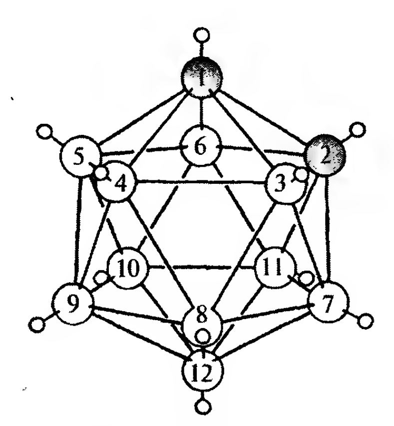
тойчивых структур со смежными атомами углерода. В то же время электронные факторы в карборанах с четырьмя атомами углерода могут привести к искажениям и другим отклонениям от структур, предсказанных на основании простого применения правил подсчета электронов [71].

Три изомерных икосаэдрических карборана (**76–78**) уникальны как по легкости получения, так и по высокой устойчивости на воздухе, поэтому их химия изучена наиболее полно. Особенно доступен (в килограммовых количествах) 1,2-изомер. В больших количествах его удобно получать прямой реакцией этина с декабораном в присутствии основания Льюиса, лучше всего Et_2S:

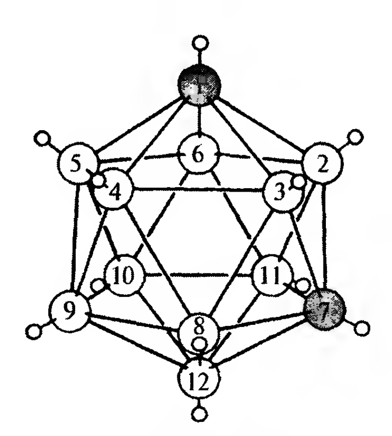
$$\text{нидо-}B_{10}H_{14} + 2SEt_2 \longrightarrow B_{10}H_{12}(SEt_2)_2 + H_2$$

$$B_{10}H_{12}(SEt_2)_2 + C_2H_2 \longrightarrow \text{клозо-1,2-}C_2B_{10}H_{12} + 2SEt_2 + H_2$$

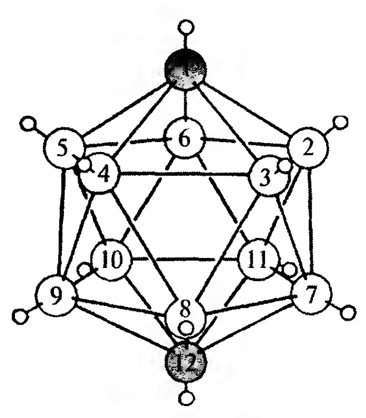
Синтез 1,7-изомера с 90%-ным выходом проводят нагреванием 1,2-изомера в газовой фазе при 470 °C в течение нескольких часов (или с количественным выходом быстрым пиролизом при 600 °C в течение 30 с). Наиболее эффективным методом



(76) *орто*-карборан
1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ (т. пл. 320 °С)



(77) *мета*-карборан
1,7-$C_2B_{10}H_{12}$ (т. пл. 265 °С)



(78) *пара*-карборан
1,12-$C_2B_{10}H_{12}$ (т. пл. 261 °С)

получения 1,12-изомера является нагревание 1,7-изомера в течение нескольких секунд при 700 °С. Механизм этих изомеризаций стал предметом многочисленных обсуждений, однако окончательные эксперименты выполнить трудно. Для изомеризации 1,2 $\rightleftharpoons$ 1,7 предложен механизм «алмаз–квадрат–алмаз» (рис. 6.19), однако 1,12-изомер по этому механизму получить нельзя. Более того, энергия активации, необходимая для кубооктаэдрического переходного состояния, должна быть довольно высокой. Другой вариант, который, в принципе, может привести и к 1,7-, и к 1,12-изомеру, заключается в согласованном вращении трех атомов треугольной грани. Третий возможный механизм включает согласованный изгиб оснований двух параллельных пентагональных пирамид, составляющих икосаэдр. Предлагается также вытеснение вершины в «шапочное» положение с последующим внедрением в соседнем месте кластера. Очень трудно спланировать эксперимент для проверки этих механизмов. Однако это было сделано, например, для двузамещенного производного соединения (**58**) *клозо*-5-Me-6-Cl-2,4-$C_2B_5H_6$. Результаты исключили вращение треугольной грани, зато согласуются с механизмами «алмаз–квадрат–алмаз» [78]. Возможно, что для других кластеров при разных температурах действуют различные механизмы или два (или более) механизма одновременно. Последние исследования для *клозо*-$C_2B_{10}H_{12}$ описаны в работах [79, 80].

Совершенно другой тип изомерии, который привлекает все большее внимание, описан в дополнении 6.8.

Среди производных икосаэдрических карборанов с химической точки зрения особенно полно изучен 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$. Концевые атомы водорода, соединенные с атомами бора, легко подвергаются электрофильному замещению. Реакционная способность коррелирует с электронной плотностью на группе BH_t [81]:

Дополнение 6.7. Некоторые обобщения, касающиеся карборанов

1. Атом углерода стремится занять в полиэдре позицию с наименьшим координационным числом и как можно дальше от других атомов углерода (т.е. наиболее устойчивый изомер содержит наибольшее число связей В–С).
2. Расстояния бор–бор в кластере увеличиваются с ростом координационного числа (как и следовало ожидать). Средние расстояния В–В равны 0,170 нм для КЧ 5, 0,177 нм для КЧ 6, 0,186 нм для КЧ 7.
3. Атом углерода немного меньше, чем атом бора, поэтому межатомные расстояния с участием атома углерода короче. Так, расстояния В–С и С–С составляют около 0,165 и 0,145 нм соответственно для КЧ атома углерода 5; соответствующие расстояния для КЧ 6 составляют 0,172 и 0,165 нм.
4. Отрицательный электронный заряд на атоме бора, по расчетам, уменьшается в последовательности:

В (не связанный с С) > В (связанный с 1 С) > В (связанный с 2 С)

Внутри каждой группы атом бора с меньшим КЧ имеет больший отрицательный заряд, чем атом бора с более высоким КЧ.
5. Группы СН несколько более положительны, чем группы ВН с тем же КЧ (несмотря на более высокую электроотрицательность углерода). Это, вероятно, происходит из-за того, что каждый атом углерода дает на связь внутри кластера три электрона, в то время как атом бора — только два.
6. В *нидо*- и *арахно*-карборанах H_μ обладает более выраженными кислотными свойствами чем H_t; только H_μ удаляется при депротонировании с помощью NaH.

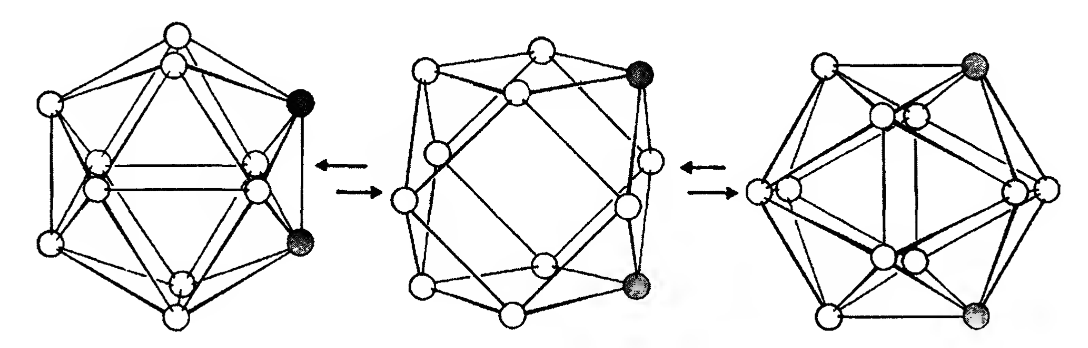


Рис. 6.19. Взаимные превращения 1,2- и 1,7-дизамещенных икосаэдрических частиц через предполагаемое кубооктаэдрическое промежуточное соединение, образующееся в процессе перегруппировки «алмаз–квадрат–алмаз»

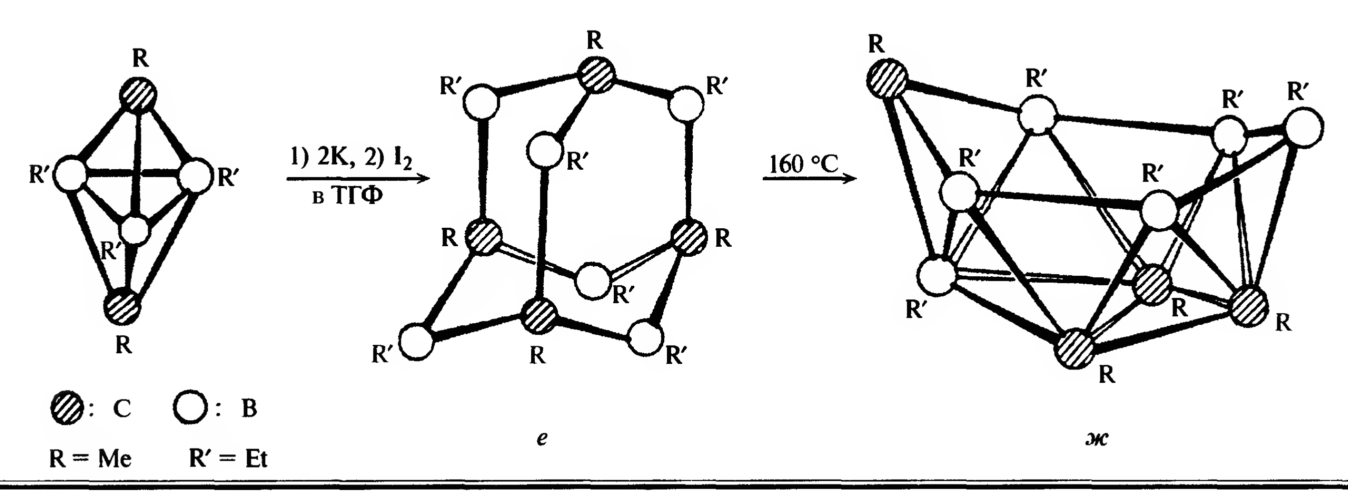
Дополнение 6.8. Валентная изомерия «классический–неклассический»

Новый и очень интересный тип изомерии заключается в возможности валентной изометрии между «неклассическими» (электронодефицитными) кластерами и «классическими» борорганическими структурами. Так, *нидо*-бораны B_nH_{n+4} имеют кластерные структуры с *n* вершинами и четырьмя атомами H_μ (для сравнения см. структуры **9**, **10**, **11**), в то время как изоэлектронные *нидо*-тетракарбораны $C_4B_{n-4}H_n$ не имеют мостиковых атомов водорода в *n*-вершиннике и могут, в принципе, принимать структуру либо *нидо*-2,3,4,5-тетракарбагексаборана (*а*), т.е. (**54**), либо 1,4-дибора-2,5-циклогексадиена (*б*). Как можно ожидать, трижды координированные атомы бора в (*б*) стабилизируются π-донорными заместителями (например, R = F, OMe), а в том случае, когда R = алкил, происходит перегруппировка в *нидо*-карборан (*а*) [82]. Новый диборафульвеновый изомер (*в*) также может быть получен с хорошим выходом [82, 83], а два других изомера (*г*) и (*д*) были стабилизированы в виде лигандов в комплексах рутения и родия.

R, B, B—R (*а*); R—B, B—R (*б*); Cl (или Me), Et, B, Me, C=C, Me, Et, B, Cl (или Me) (*в*); NPr^i_2, B, B—NPr^i_2 (*г*); B—B, Me_2N, NMe_2 (*д*)

а *б* *в* *г* *д*

Подобное возможно для 10-атомных кластеров. Так, димеризация кластера типа *клозо*-C_2B_3 1,5-$Me_2C_2B_3Et_3$ (**56**) действием металлического калия, а затем I_2 в ТГФ приводит к образованию «классического» производного типа адамантана $Me_4C_4B_6Et_6$ (*е*). При его нагревании до 160 °С быстро и количественно образуется кластер *нидо*-тетракарбадекаборан (*ж*) [84]. Следует отметить, что в структуре (*ж*) все четыре атома углерода имеют КЧ 4, а все шесть атомов бора — КЧ 3, в то время как в структуре (*е*) три атома углерода треугольной грани C_3 имеют КЧ 5, а атомы бора имеют различные координационные числа (4, 5 или 6).



клозо-1,2-$C_2B_{10}H_{12}$:

(8, 10 ≈ 9, 12) > 4, 5, 7, 11 > 3, 6

клозо-1,7-$C_2B_{10}H_{12}$:

9, 10 > 4, 6, 8, 11 > 5, 12 > 2, 3

Подобные реакции протекают и для других *клозо*-карборанов, например:

$$1,6\text{-}C_2B_7H_9 \xrightarrow{Br_2,\ AlCl_3} 8\text{-}Br\text{-}1,6\text{-}C_2B_7H_8 + HBr$$

$$1,10\text{-}C_2B_8H_{10} \xrightarrow{8Cl_2,\ CCl_4} 1,10\text{-}(CH)_2B_8Cl_8 + 8HCl$$

Примечательно, что, несмотря на бóльшую электроотрицательность углерода, группы CH заряжены более положительно, чем группы BH, и в таких условиях, как правило, не реагируют.

Обладающая слабыми кислотными свойствами группа CH_t может быть депротонирована сильными нуклеофилами, такими как LiBu или RMgX. Образующиеся металлированные карбораны $LiCCHB_{10}H_{10}$ и $(LiC)_2B_{10}H_{10}$ можно использовать для получения всего ряда С-замещенных производных с группами –R, –X, $-SiMe_3$, –COOH, –COCl, –CONHR и т. д. Очевидна возможность синтеза сеток из ковалентных связей C–C или Si–O (типа силоксанов) с «подвешенными» карборановыми кластерами. Благодаря отличной термической устойчивости такие полимеры уже нашли промышленное применение.

Несмотря на устойчивость *клозо*-карборанов к действию высоких температур и большинства обычных реагентов, М. Хауторн в 1964 г. показал, что они могут превращаться в *нидо*-карборановые анионы в реакции с сильными основаниями в присутствии протонных растворителей, например:

$$1,2\text{-}C_2B_{10}H_{12} + EtO^- + 2EtOH \xrightarrow{85\,°C} 7,8\text{-}C_2B_9H_{12}^- + B(OEt)_3 + H_2$$

$$1,7\text{-}C_2B_{10}H_{12} + EtO^- + 2EtOH \longrightarrow 7,9\text{-}C_2B_9H_{12}^- + B(OEt)_3 + H_2$$

Как показано на рис. 6.20, в обоих случаях удаляется вершина BH, смежная с двумя вершинами CH. Поскольку атомы углерода склонны оттягивать электронную плотность именно от смежных атомов бора, реакцию можно описать как нуклеофильную атаку EtO^- на наиболее положительный (с наибольшим дефицитом электронов) атом бора в кластере. Депротонирование однозарядных анионов действием NaH удаляет мостиковый протон с образованием двухзарядных *нидо*-анионов 7,8-$C_2B_9H_{11}^{2-}$ (**80**) и 7,9-$C_2B_9H_{11}^{2-}$ (**81**). Было признано, что открытые пентагональные грани этих анионов структурно и электронно эквивалентны пентагапто-циклопентадиенил-аниону $(\eta^5\text{-}C_5H_5)^-$ (рис. 6.21), что привело к открытию металлокарборанов и осуществлению еще более интересных и перспективных реакций карборанов (см. следующий раздел).

6.6. Металлокарбораны [1, 17, 85–90]

В настоящее время известно не менее десятка синтетических способов получения металлокарборанов, в том числе 1) координация с использованием *нидо*-карборановых анионов в качестве лигандов, 2) реакции увеличения полиэдра, 3) реакции уменьшения полиэдра, 4) полиэдрическое замещение и 5) реакции переноса металла при нагревании. Перечисленные пять способов были разработаны М. Хауторном с сотрудниками в течение 1965–1974 гг. и с тех пор интенсивно использовались и развивались другими исследовательскими группами. Прежде чем обсуждать более современные методы синтеза, приведем примеры для каждого из этих пяти способов. Следует отметить, что двух-

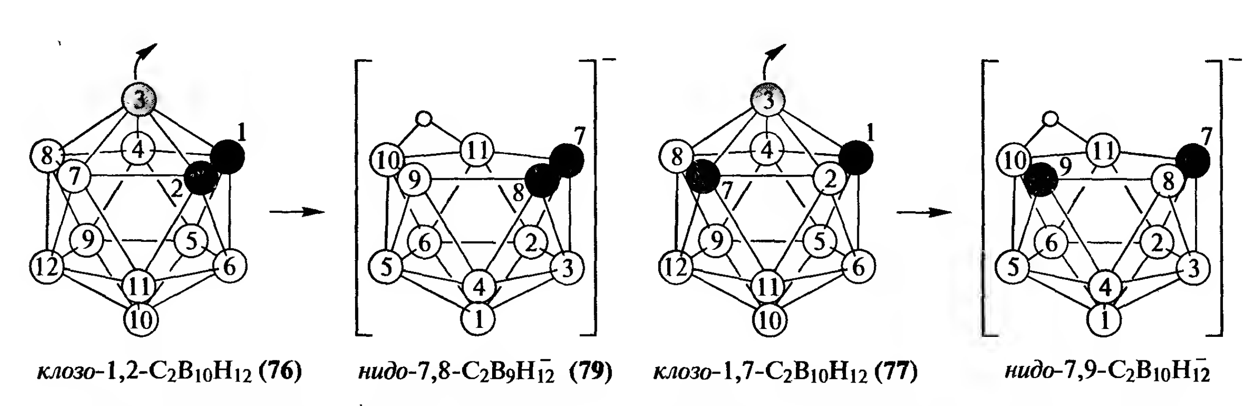
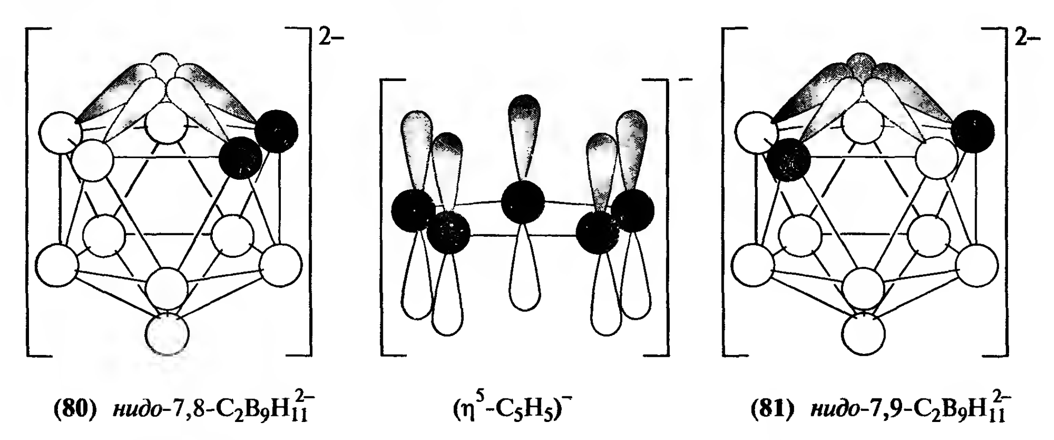


Рис. 6.20. Превращение *клозо*-карборанов в соответствующие дебор-*нидо*-карборановые анионы



(80) *нидо*-7,8-$C_2B_9H_{11}^{2-}$ $(\eta^5-C_5H_5)^-$ **(81)** *нидо*-7,9-$C_2B_9H_{11}^{2-}$

Рис. 6.21. Взаимосвязь между $C_2B_9H_{11}^{2-}$ и $C_5H_5^-$. При таком подходе считают, что $C_2B_{10}H_{12}$ — это координационное соединение шестиэлектронного пентагапто-донора $C_2B_9H_{11}^{2-}$ и акцептора BH^{2+} (который имеет три вакантные орбитали). *клозо*-Структуру можно восстановить созданием «шапки» над открытой пятиугольной гранью с помощью эквивалентного атома металла-акцептора, который имеет три вакантные орбитали

зарядные анионы карборанов (**80**) и (**81**) как лиганды более эффективны, чем η^5-$C_5H_5^-$. Возможно, причина в более благоприятных углах между орбиталями, меньшей электроотрицательности бора и более высоком формальном анионном заряде. Так, например, карбораны образуют устойчивые сэндвичевые комплексы с Cu^{II}, Al^{III} и Si^{IV}, в то время как циклопентадиенил — нет [90, 91].

1. *Координация с использованием нидо-карборановых анионов в качестве лигандов (1965 г.).* Реакция $C_2B_9H_{11}^{2-}$ с $FeCl_2$ в ТГФ при полном отсутствии влаги и воздуха приводит к образованию розового диамагнитного комплекса Fe(II) бис-сэндвичевого типа (структура **82**), который может быть обратимо окислен до соответствующего красного комплекса Fe(III):

$$2C_2B_9H_{11}^{2-} + Fe^{2+} \xrightarrow{\text{ТГФ}} [Fe^{II}(\eta^5\text{-}C_2B_9H_{11})_2]^{2-} \quad \textbf{(82)}$$

$$\underset{+e^-}{\overset{\text{воздух}}{\rightleftharpoons}} [Fe^{III}(\eta^5\text{-}C_2B_9H_{11})_2]^-$$

Если реакция проводится в присутствии NaC_5H_5, образуется пурпурный смешанный сэндвичевый комплекс (**83**):

$$C_2B_9H_{11}^{2-} + C_5H_5^- + Fe^{2+} \xrightarrow[-e^-]{\text{ТГФ}} [Fe^{III}(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_2B_9H_{11})] \quad \textbf{(83)}$$

Эта реакция применима ко многим переходным металлам, а также лантанидам и актинидам [92]. Если использовать карбонилы металлов и другие комплексы, образуются «шапочные» частицы, например:

$$C_2B_9H_{11}^{2-} + Mo(CO)_6 \xrightarrow{h\nu} [Mo(CO)_3(\eta^5\text{-}C_2B_9H_{11})]^{2-} + 3CO$$

2. *Увеличение полиэдра (1970 г.).* В этом методе используется двухэлектронное восстановление *клозо*-карборана сильным восстановителем, таким как нафталид натрия в ТГФ, и последующее взаимодействие с реагентом, содержащим переходный элемент:

$$2[\textit{клозо}\text{-}C_2B_{n-2}H_n] \xrightarrow[\text{ТГФ}]{4Na/C_{10}H_8} 2[\textit{нидо}\text{-}C_2B_{n-2}H_n]^{2-} \xrightarrow{M^{m+}} [M(C_2B_{n-2}H_n)_2]^{(m-4)+}$$

Данная реакция, характерная для всех *клозо*-боранов, включает восстановительное раскрытие *n*-вершинного *клозо*-кластера и последующее внедрение атома металла с образованием $(n+1)$-вершинного *клозо*-кластера. Возможны различные варианты, в том числе внедрение второго атома металла в уже существующий металлокарборан, например:

$$\textit{клозо}\text{-}1,7\text{-}C_2B_6H_8 \xrightarrow[CoCl_2 + NaC_5H_5]{2e^-/\text{ТГФ}} [Co(C_5H_5)(C_2B_6H_8)] \xrightarrow[CoCl_2 + NaC_5H_5]{2e^-/\text{ТГФ}} [\{Co(C_5H_5)\}_2(C_2B_6H_8)] \quad \textbf{(84)}$$

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что биметаллический 10-вершинный кластер имеет структуру (**84**). При использовании икосаэдрического карборана 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ реакция приводит к первым супраикосаэдрическим металлокарборанам со структурами 13- и 14-вершинных полиэдров (**85**)–(**89**). Легко протекающая изомеризаця 13-вершинных монометаллодикарбаборанов показана на схеме на с. 184 (где ● = CH, а ○ = BH).

3. *Уменьшение полиэдра (1972 г.).* Метод состоит в полном удалении одной группы BH из *клозо*-металлокарборана в результате нуклеофильного основного разложения с последующим окислительным закрытием образовавшегося *нидо*-металлокарборанового комплекса и превращением его в *клозо*-частицу с числом вершин на одну меньше, чем в исходной, например:

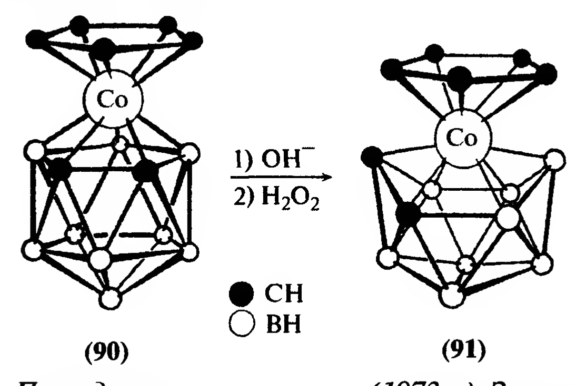
(82) (83) (84)

(85) $C_2B_{10}H_{12}$ → (86) Красный изомер —40°→ (87) Оранжевый изомер —70°→ (88) Красно-оранжевый изомер —$2e^-$, $Co^{II}/C_5H_5^-$, [O]→ (89)

Схема

$$[3\text{-}\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}(1,2\text{-}C_2B_9H_{11})]\ \mathbf{(90)} \xrightarrow[2)\ H_2O_2]{1)\ OEt^-} [1\text{-}\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}(2,4\text{-}C_2B_8H_{10})]\ \mathbf{(91)}$$

Данный способ не может служить общим методом получения металлокарборанов (как увеличение полиэдра), поскольку в этих условиях многие металлокарбораны полностью разлагаются.

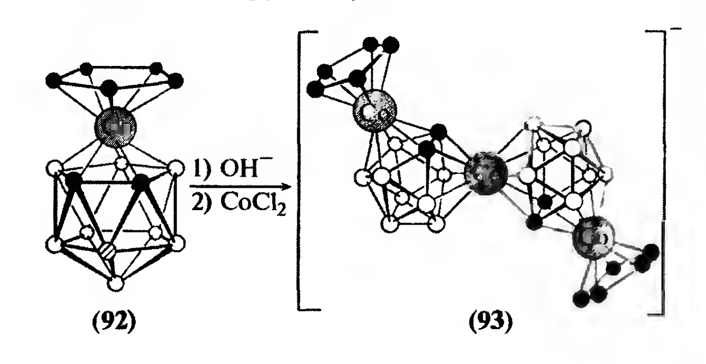


(90) **(91)**

4. *Полиэдрическое замещение (1973 г.).* Замещение группы ВН в вершине атомом металла без изменения числа вершин в кластере называется полиэдрическим замещением. Это вариант метода уменьшения полиэдра, в котором за удалением группы ВН следует реакция с ионом переходного металла, а не с окислителем, например:

$$[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(C_2B_{10}H_{12})] \xrightarrow[2)\ Co^{II},\ C_5H_5^-]{1)\ OH^-} [\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}_2(C_2B_9H_{11})]$$

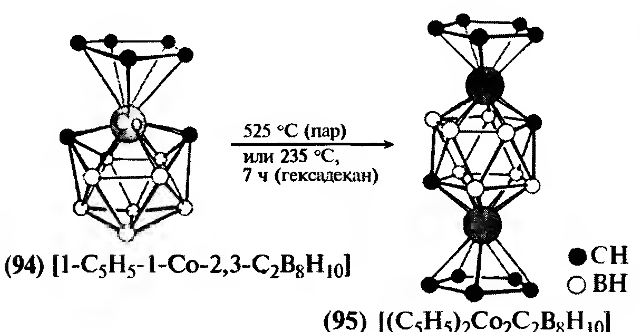
Данный способ — потенциальный метод получения смешанных металлокластеров, например (Co + Ni) или (Co + Fe), он может применяться для синтеза еще более сложных кластерных образований (заменяемый атом бора в структуре **(92)** отмечен заштрихованным кружком).



(92) **(93)**

5. *Перенос металла при нагревании (1974 г.).* Этот метод менее общий и часто менее избирательный, чем координация *нидо*-анионов или увеличение кластера. Он включает пиролиз предшествующего металлокарборана с последующим увеличением кластера или диспропорционированием, подобным реакции самих *клозо*-карборанов (с. 177). Обычно образуются смеси продуктов, например:

$$[(C_5H_5)_2Co)]^+[2,3\text{-}C_2B_8H_{10})_2Co]^- \xrightarrow[\text{или 270 °C, гексадекан}]{\text{525 °C (горячая трубка)}} [(C_5H_5)_2Co_2C_2B_8H_{10})]$$



(94) $[1\text{-}C_5H_5\text{-}1\text{-}Co\text{-}2,3\text{-}C_2B_8H_{10}]$

●CH ○BH

(95) $[(C_5H_5)_2Co_2C_2B_8H_{10}]$ (+5 других изомеров)

Родственный метод (Р. Гримс, 1973 г.) — прямое внедрение металла в газофазных реакциях при повышенных температурах. Типичные реакции показаны на схеме (с. 186). Реакция с $[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]$ также дает 7-вершинный *клозо*-диметаллокарборан **(101)**, который можно считать редким примером трехпалубного сэндвичевого соединения. Другой изомер **(102)** можно получить щелочным разложением $[\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}(C_2B_4H_6)]$ с последующим депротонированием и замещением второй группой $\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}$ [85]. Следует отметить, что центральный плоский фрагмент $C_2B_3H_5^{4-}$ изоэлектронен $C_5H_5^-$.

Особенно элегантный путь синтеза металлокарборанов — *прямое окислительное внедрение атома металла* в *клозо*-карборановой кластер. В реакции используются производные Ni, Pt и Pd в нулевой степени окисления, участвующие в согласованном процессе переноса электронов от нуклеофильного атома металла к каркасу [93]:

$$M^0L_{x+y} + C_2B_nH_{n+2} \longrightarrow [M^{II}L_x(C_2B_nH_{n+2})] + yL$$

где $L = PR_3$, C_8H_{12}, RNC и т. д. Типичная реакция:

$$[Pt(PEt_3)_3] + 2,3\text{-}Me_2\text{-}2,3\text{-}C_2B_9H_9 \xrightarrow[\text{петролейный эфир}]{-30\ °C} [1\text{-}\{Pt(PEt_3)_2\}\text{-}2,4\text{-}(MeC)_2B_9H_9] + PEt_3$$

Этим путем получено много новых кластерных соединений, включая смешанные металлокластеры. К другим способам относятся *окислительное объединение металлокарборановых анионов* с образованием диметаллических тетрауглеродных кластеров, таких как **(103)** и **(104)** [71], *внедрение изонитрила в металлокарборановые кластеры* с образованием моноуглеродных металлокарборанов, таких как **(105)**, реакция небольших *нидо*-карборанов с аддуктами гидрида аллюминия, такими как Et_3NAlH_3, с образованием сложных *коммо*-частиц с центральным атомом Al **(106)** [95]:

$$2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)CoMe_2C_2B_3H_4]^- \xrightarrow[-2e^-,\ -H_2]{O_2} [(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Co_2Me_4C_4B_6H_6] \quad \textbf{(103)}$$

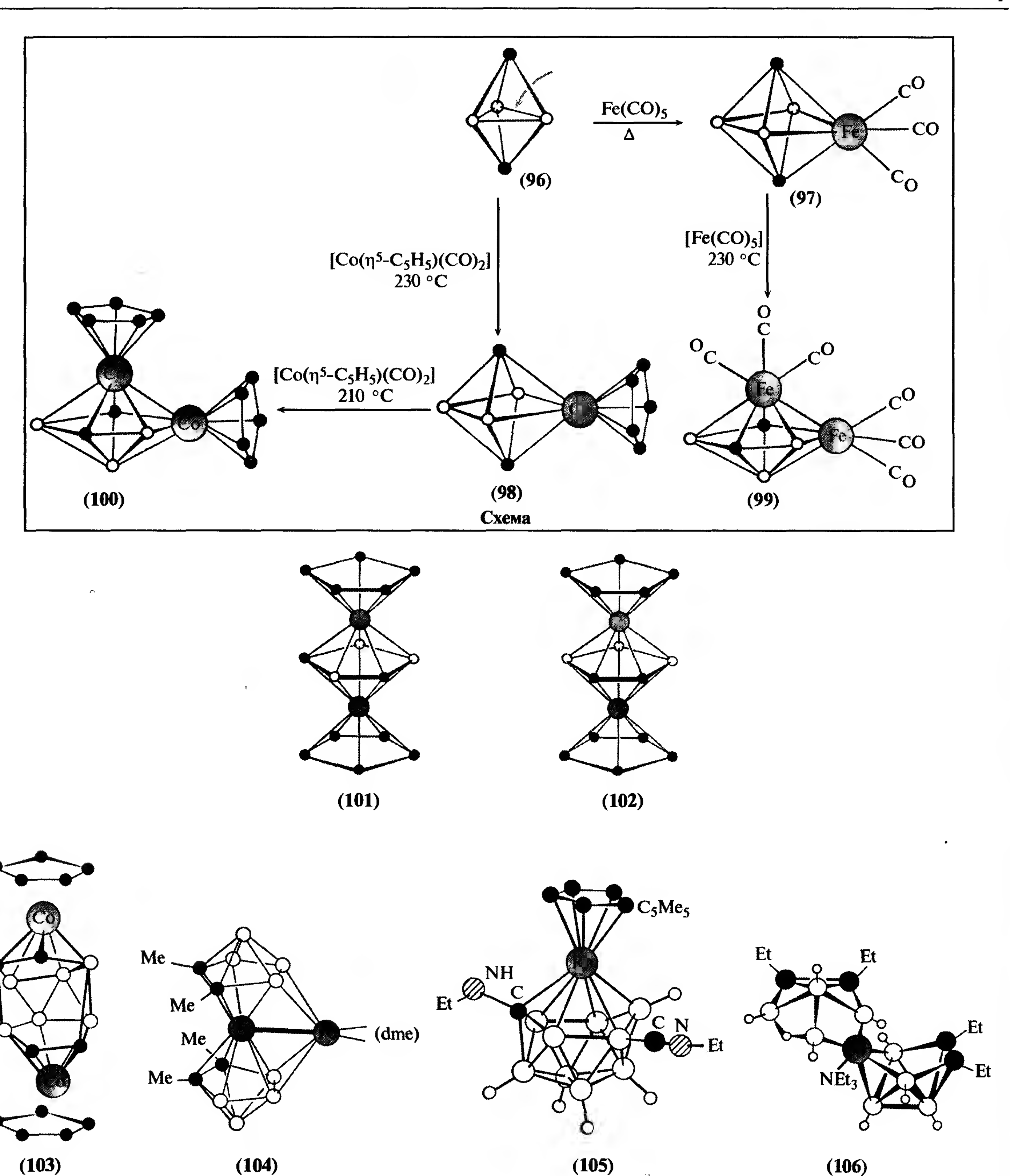
$$2[(Me_2C_2B_4H_4)_2FeH_2] \xrightarrow[\text{2) dme}]{\text{1) ТГФ}} [(Me_2C_2B_4H_4)_2Fe_2(MeOCH_2CH_2OMe)] \quad \textbf{(104)}$$

$$2EtNC + [(\eta^5\text{-}C_5Me_5)\text{-}\textit{нидо}\text{-}RhB_9H_{13}] \xrightarrow[-2H_2]{\text{110 °C, толуол}} [(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(NHEt)(CNEt)\text{-}\textit{клозо}\text{-}RhCB_9H_8] \quad \textbf{(105)}$$

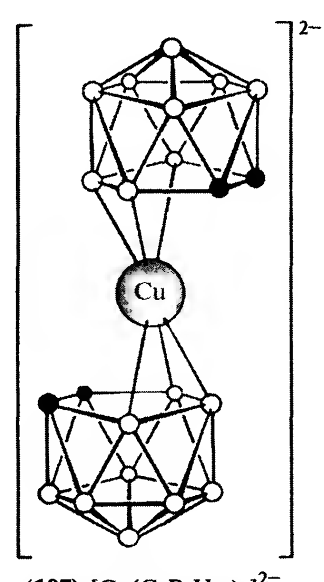
$$Et_3NAlH_3 + 2[\textit{нидо}\text{-}Et_2C_2B_4H_6]\ \textbf{(52)} \xrightarrow[-3H_2]{\text{70 °C, 36 ч}} [\textit{коммо}\text{-}(Et_2C_2B_4H_4)\text{-}\mu\text{-}(AlNEt_3)(Et_2C_2B_4H_5)] \quad \textbf{(106)}$$

В последние годы с использованием различных способов синтезированы алюминакарбораны многих других структурных типов [91]. В настоящее время химия металлокарборанов охватывает всю периодическую систему и демонстрирует почти невероятное разнообразие экзотических и уникальных структурных типов.

Правила подсчета электронов, выведенные для боранов (с. 158) и карборанов (с. 176), легко распространяются на металлокарбораны (см. дополнение 6.9). Для бис-комплексов аниона $1,2\text{-}C_2B_{10}H_{11}^-$, который рассматривают как шестиэлектронный пентагапто-лиганд, было установлено, что системы с «достаточным» числом электронов (18 электронов), например с d^6-металлами (Fe^{II}, Co^{III} или Ni^{IV}), имеют симметричные структуры с атомом металла, равноудаленным от двух атомов углерода и трех атомов бора пятиугольной грани. То же самое справедливо для электронодефицитных систем, содержащих d^2-Ti^{II} (14 электронов), d^3-Cr^{III} (15 электронов) и т. д., хотя в данном случае связи металл–кластер несколько длиннее. В электроноизбыточных комплексах типа $[Ni^{II}(C_2B_{10}H_{11})_2]^{2-}$ и соответствующих комплексах Pd^{II}, Cu^{III} и Au^{III} (20 электронов) обнаружены так называемые сдвинутые сэндвичевые структуры **(107)**, в которых атом металла существенно ближе к трем атомам бора, чем к двум атомам углерода. Возможно, это признак образования



π-аллильной связи с тремя атомами бора. Однако более вероятно, что причина в заселенности орбиталей, являющихся разрыхляющими и для атома металла, и для кластера, что приводит к раскрытию 12-вершинной *клозо*-структуры с образованием псевдо-*нидо*-структуры, в которой 12 атомов кластера занимают 12 вершин в 13-вершинном полиэдре [96]. Подобный тип искажения наблюдается при использовании атомов металлов с возрастающим числом электронных пар; похоже, что эти



(107) $[Cu(C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$

электроны также могут, по крайней мере частично, относиться к числу скелетных электронов и в результате вызывать раскрытие кластера [97]. Так, отмечено постепенное раскрытие кластера для комплексов аниона 1,2-$C_2B_9H_{11}^{2-}$ с Re^I (d^6), Au^{III} (d^8), Hg^{II} (d^{10}) и Tl^I ($d^{10}s^2$), как показано на схемах структур (**108**)–(**111**). Например, комплекс Re^I (d^6) (**108**) — это симметрично связанный 12-вершинный кластер с расстояниями Re–B 0,234 нм и Re–C 0,231 нм. В комплексе Au^{III} (d^8) (**109**) атом металла расположен существенно ближе к трем атомам бора (0,221 нм), чем к двум атомам углерода (0,278 нм). В случае Hg^{II} (d^{10}) (комплекс **110**) искажение еще больше. Атом металла образует псевдо-σ-связь с одним атомом бора (0,220 нм). Кроме того имеются дополнительные слабые взаимодействия с двумя другими атомами бора (0,252 нм), а два расстояния Hg···C (0,290 нм) указывают на отсуствие связи. Наконец, в комплексе Tl^I ($d^{10}s^2$) (**111**) атом таллия более симметрично расположен над открытой гранью, однако расстояния таллий–кластер существенно превышают длину ожидаемой ковалентной связи Tl^I–B (~0,236 нм). Кратчайшее расстояние Tl–B равно 0,266 нм, два других расстояния Tl–B равны 0,274 нм, а два расстояния Tl–C — 0,292 нм. Эта частица, скорее, представляет собой ионную пару $[Tl^+(C_2B_9H_{11})^{2-}]$.

В целом металлокарбораны намного менее активны (более устойчивы), чем соответствующие ме-

---

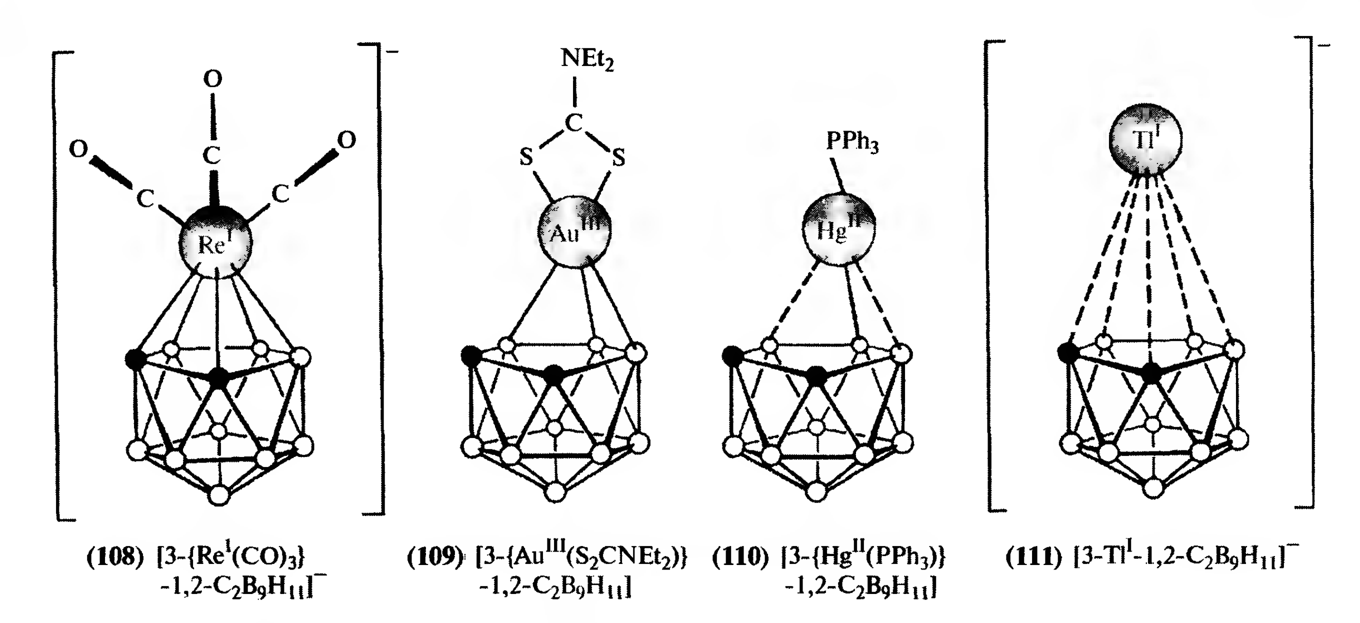
Дополнение 6.9. Правила подсчета электронов в металлокарборанах и других гетероборанах

Как было показано на с. 158 и 170, каждый атом скелета (кроме атомов H) использует три атомные орбитали (АО) для образования связи в кластере. Для атомов бора, углерода и других элементов второго периода при этом остается одна орбиталь для образования *экзо*-связи с группами $-H_t$, –X, –R и т. д. Напротив, переходные элементы имеют всего 9 валентных АО (пять *d*, одну *s*, три *p*). Следовательно, отдав три АО на образование связей в кластере, они сохраняют шесть АО, которые могут использоваться для связи с дополнительными лигандами и размещения несвязывающих электронов. В *клозо*-кластерах ($n+1$) МО требуют ($2n+2$) электрона от вершинных атомов бора, углерода и металла. Простейшая схема подсчета электронов определяет только общее число скелетных МО и электронов и не требует учета гибридизации орбиталей и степени окисления. Например, нейтральная частица $\{Fe(CO)_3\}$ располагает восемью электронами и девятью АО атома железа. Так как три АО участвуют в образовании связей с тремя лигандами CO, а три АО использованы для образования связей в кластере, остаются три АО, на которых могут находиться 6 несвязывающих электронов атома железа. Оставшиеся два электрона атома железа могут участвовать в образовании связей в кластере. Нейтральная группа $\{Fe(CO)_3\}$ в точности эквивалентна {BH} и отличается от {CH}, которая отдает в кластер три электрона. Другие группы типа $\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}$ и $\{Ni(CO)_2\}$ эквивалентны $\{Fe(CO)_3\}$.

В другой (качественно эквивалентной) схеме учитываются степени окисления в металлсодержащей частице. Образование связи считается координацией карборанового лиганда, например $\{Fe(CO)_3\}^{2+}$ образует η^5-связь с циклокарборановым кольцом в $\{C_2B_9H_{11}\}^{2-}$. Такой подход применим, если анионный лиганд является независимой частицей, как в рассмотренном выше примере. Однако для многих металлокарборанов «лиганд» неизвестен в свободном виде, так что анионный заряд и степень окисления металла часто являются спорными. Поэтому рекомендуется считать металлоборановый кластер единой ковалентной структурой без искусственного разделения на металл и остальной кластер. Тогда можно однозначно сосчитать электроны, исходя из нейтральных атомов и присоединенных групп.

Структурные обобщения для карборанов (с. 180) можно дополнить правилом, что в металлокарборанах атом металла стремится занять вершину с наибольшим координационным числом. Размещение атома металла в вершине с меньшим КЧ не запрещено, особенно в синтезах, где доминирующую роль играют кинетические факторы, однако обычно происходит изомеризация с образованием более устойчивой конфигурации за счет миграции атома металла к вершине с более высоким КЧ.

Гетероборановые кластеры могут содержать атомы и других элементов главных групп помимо углерода. Правила подсчета электронов легко распространяются и на них [17]. Например, в то время как каждая группа {BH} отдает в кластер два электрона, а {CH} — три электрона, группа {NH} или {PH} отдает 4 электрона, {SH} — 5 электронов, {S} — 4 электрона и т.д. Так, известны следующие 10-вершинные тиабораны (в скобках приведены их изоэлектронные аналоги): *клозо*-1-SB_9H_9 ($B_{10}H_{10}^{2-}$), *нидо*-6-SB_9H_{11} ($B_{10}H_{13}^-$), *арахно*-6-$SB_9H_{12}^-$ ($B_{10}H_{14}^{2-}$). Подобным образом структуры 12-, 11- и 9-вершинных тиаборанов соответствуют структурам боранов и карборанов с тем же числом скелетных электронов. В каждом случае атом серы отдает для образования скелета 4 электрона и имеет *экзо*-полиэдрическую неподеленную пару.



(108) $[3\text{-}\{Re^{I}(CO)_3\}\text{-}1,2\text{-}C_2B_9H_{11}]^-$ **(109)** $[3\text{-}\{Au^{III}(S_2CNEt_2)\}\text{-}1,2\text{-}C_2B_9H_{11}]$ **(110)** $[3\text{-}\{Hg^{II}(PPh_3)\}\text{-}1,2\text{-}C_2B_9H_{11}]$ **(111)** $[3\text{-}Tl^{I}\text{-}1,2\text{-}C_2B_9H_{11}]^-$

таллоцены. Они стабилизируют высокие степени окисления тяжелых переходных элементов. Например, известны соединения $[Cu^{II}(1,2\text{-}C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$ и $[Cu^{III}(1,2\text{-}C_2B_9H_{11})_2]^-$, а купроцен $[Cu^{II}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ — нет. Очень устойчивы карборановые производные Fe^{III} и Ni^{IV}. Напротив, для переходных элементов начала ряда металлокарбораны стабилизируют низкие степени окисления. Хорошо известны комплексы Ti^{II}, Zr^{II}, Hf^{II}, V^{II}, Cr^{II} и Mn^{II}. В отличие от циклопентадиенильных производных этих элементов они не реагируют с H_2, N_2, CO и PPh_3.

Химия металлокарборановых кластеров всех размеров быстро развивается; постоянно появляются все новые необычные реакции и структуры. Более того, поскольку кремний, германий, олово (и свинец) находятся в той же группе периодической системы, что и углерод, можно ожидать получения гетероборанов с этими элементами (см. с. 370). Подобным образом, так как CC изоэлектронен BN, для дикарбаборанов типа $C_2B_{10}H_{12}$ могут существовать «параллельные» соединения $NB_{11}H_{12}$ и т. д. Известны многочисленные азабораны и их металлопроизводные (см. с. 201), а также кластеры, включающие атомы фосфора, мышьяка, сурьмы (и висмута) (с. 202). Внедрение атома более электроотрицательного элемента кислорода представляет определенные трудности, однако несколько примеров уже известно. Сера дает широкий спектр тиа- и политиаборанов (с. 203), то же относится, хотя и в меньшей степени, к селену и теллуру (с. 204). Подробное обсуждение этих бурно развивающихся областей химии бороводородных кластеров выходит за рамки данной книги, однако на предыдущих страницах приведено много ссылок, которые помогут глубже познакомиться с этой важной новой областью химии.

6.7. Галогениды бора

Бор образует многочисленные бинарные галогениды, из которых наиболее устойчивы и лучше всего изучены мономерные тригалогениды BX_3. Их можно рассматривать как первые члены гомологического ряда B_nX_{n+2}. Вторые члены B_2X_4 также известны для всех четырех галогенов, однако только фтор образует частицы с более высокой степенью катенации, содержащие группы BX_2: B_3F_5, $B_4F_6 \cdot L$, B_8F_{12} (с. 192). Хлор образует ряд нейтральных *клозо*-полиэдрических соединений B_nCl_n ($n = 4$, 8–12). Несколько подобных соединений известно также для брома ($n = 7$–10) и иода (например, B_9I_9). Описаны многочисленные нелетучие субгалогениды, особенно для брома и иода, но они имеют неопределенную стехиометрию и их структура не установлена.

6.7.1. Тригалогениды бора

Тригалогениды бора — летучие, очень реакционноспособные мономерные молекулярные соединения, не склонные к димеризации (кроме экспериментов по выделению в криптоновой матрице при 20 K). Этим они напоминают органобораны BR_3 и существенно отличаются от диборана B_2H_6 и галогенидов и алкилов алюминия Al_2X_6, Al_2R_6 (с. 246). Некоторые физические свойства тригалогенидов бора приведены в табл. 6.4. Температуры плавления и летучести изменяются так же, как у исходных галогенов: при комнатной температуре BF_3 и BCl_3 — газы, BBr_3 — летучая жидкость, а BI_3 — твердое вещество. Все четыре соединения состоят из треугольных плоских молекул с симметрией D_{3h} и

Таблица 6.4. Некоторые физические свойства тригалогенидов бора

Свойство	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Т. пл., °С	−121,7	−107	−46	49,9
Т. кип., °С	−99,9	12,5	91,3	210
r(B–X), нм	0,130	0,175	0,187	0,210
$\Delta H°_{обр}$(газ), кДж · моль$^{-1}$	−1123	−408	−208	+
E(B–X), кДж · моль$^{-1}$	646	444	368	267

углом X–B–X 120° (рис. 6.22, *а*). Межатомные расстояния B–X существенно меньше, чем можно ожидать для одинарных связей, что объясняется заметным вкладом p_π–p_π-взаимодействия (рис. 6.22, *б*). Однако неясно, в какой степени это π-связывание увеличивается или уменьшается в ростом порядкового номера галогена. Возможно, разногласия связаны с использованием различных критериев (степень перекрывания орбиталей, вклад π-связи, степень переноса π-заряда от X к B, энергия π-связи, энергия перехода от плоской структуры BX_3 к тетраэдрической LBX_3 и т. д.) [98]. Например, вполне возможно увеличение степени переноса π-заряда от X к B в ряду F < Cl < Br < I, однако фактическая величина энергии π-связи меняется в обратной последовательности BF_3 > BCl_3 > BBr_3 > BI_3 вследствие значительно более высокой энергии связи для более легких гомологов. Действительно, средняя энергия связи B–F в BF_3 равна 646 кДж · моль$^{-1}$; это самая прочная из известных «одинарных» связей. Если x% этой связи обусловлено π-связыванием, то, даже если 2,4x% энергии связи B–I обусловлено π-связыванием, энергия π-связи в BI_3 будет меньше по абсолютной величине, чем в BF_3. Это имеет важное значение, так как в химии тригалогенидов преобладают взаимодействия с участием этой орбитали.

Соединение BF_3 широко используется в качестве катализатора в различных промышленных процессах (с. 190). Его получают в больших масштабах фторированием оксида бора или боратов (действием флюорита и концентрированной серной кислоты):

$$6CaF_2 + Na_2B_4O_7 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2NaHSO_4 + 6CaSO_4 + 7H_2O + 4BF_3$$

Более высокий выход дает современный двухстадийный процесс:

$$Na_2B_4O_7 + 12HF \xrightarrow{-6H_2O} [Na_2O(BF_3)_4] \xrightarrow{+2H_2SO_4} 2NaHSO_4 + H_2O + 4BF_3$$

В лаборатории чистый BF_3 лучше всего синтезировать разложением тетрафторобората диазония: $PhN_2BF_4 \longrightarrow PhF + N_2 + BF_3$. Соединения BCl_3 и BBr_3 получают в промышленных масштабах прямым галогенированием оксида в присутствии угля, например:

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \xrightarrow{500\,°C} 6CO + 2BCl_3$$

Лабораторные образцы чистых соединений можно получить обменом галогена между BF_3 и Al_2X_6. Трииодид бора BI_3 образуется с хорошим выходом при взаимодействии $LiBH_4$ (или $NaBH_4$) с элементарным иодом при 125 °С (или 200 °С). Как BBr_3, так и BI_3 склонны к разложению с выделением свободного галогена под действием света или тепла. Их можно очистить действием Hg или Zn/Hg.

Простые BX_3 при смешивании легко вступают в реакции обмена или перераспределения. Смешанные галогениды BX_2Y и BXY_2 идентифицированы методами колебательной спектроскопии, масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{11}B и ^{19}F. Хороший пример спектров ЯМР показан на рис. 6.23, видны сигналы не только частиц $BF_{3-n}X_n$ (n = 0, 1, 2), но и тригалогено-частиц BrFClBr [99]. Равновесные концентрации различных частиц почти всегда соответствуют вероятностным величинам (константы равновесия в пределах от 0,5 до 2,0), од-

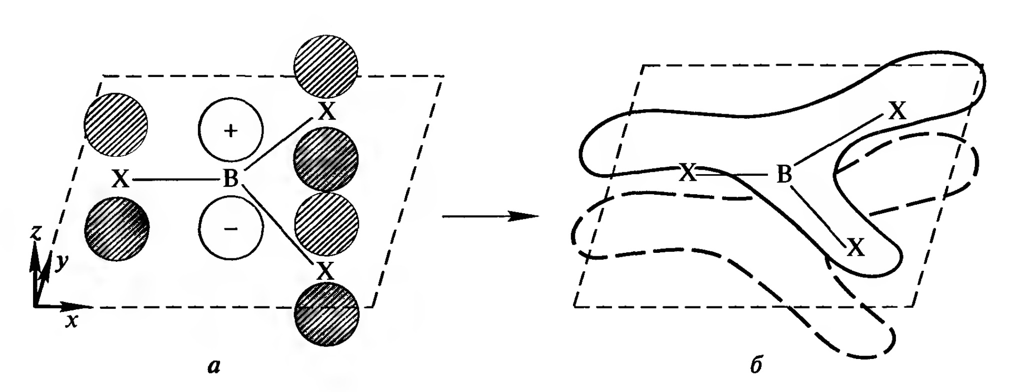


Рис. 6.22. Схематическое изображение p_π–p_π-взаимодействия между «вакантной» p_z-орбиталью атома B и тремя заселенными p_z-орбиталями трех атомов X, приводящего к образованию связывающей МО с π-симметрией

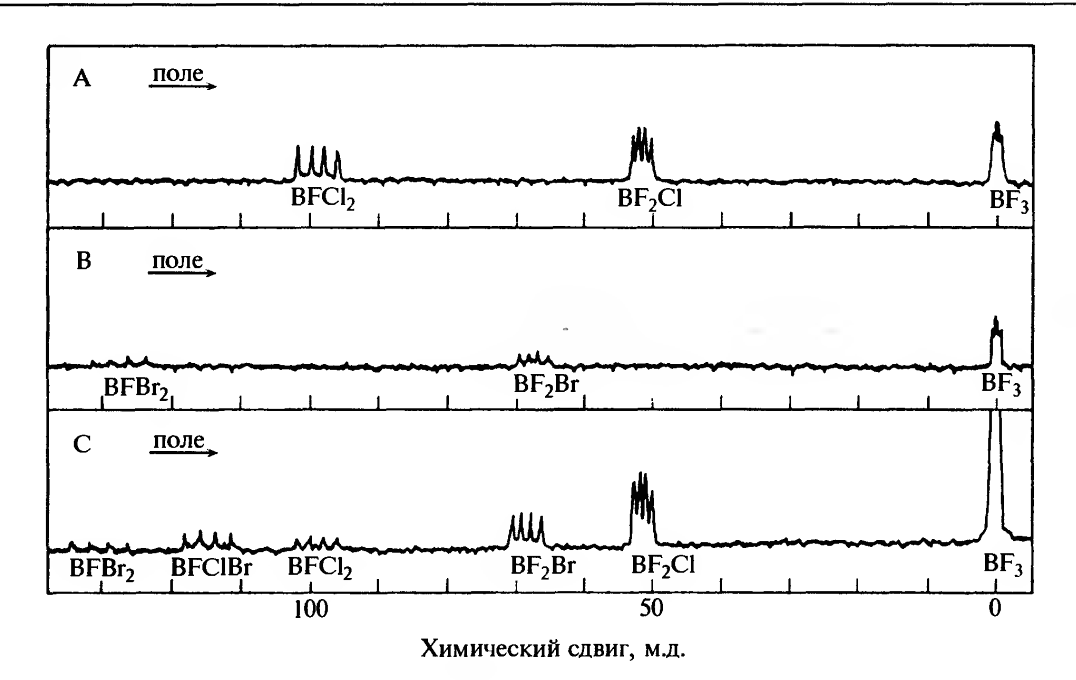


Рис. 6.23. Спектры ЯМР ^{19}F для смеси галогенидов бора, демонстрирующие наличие смешанных фторогалогеноборанов

нако индивидуальные смешанные галогениды выделить невозможно, так как равновесие слишком быстро (<1 с) достигается с любой стороны. В подобных системах $RBX_2/R'BY_2$ (и $ArBX_2/Ar'BY_2$) также происходит обмен X и Y, но не R (или Ar). Механизм обмена, возможно, включает четырехцентровое переходное состояние. В соответсвии с этим комплексы типа Me_2OBX_3 или Me_3NBX_3 не участвуют в обмене при комнатной и даже повышенной температуре в отстутсвие свободного BX_3 [100] (ср. с устойчивостью $CFCl_3$, CF_2Cl_2 и т. д.), а частицы, которые должны образовывать более сильные π-связи, чем BX_3 (такие как R_2NBX_2), обмениваются значительно медленнее (в течение дней или недель).

Тригалогениды бора образуют большое число молекулярных аддуктов с молекулами (лигандами), обладающими неподеленной парой электронов (основаниями Льюиса). Такие аддукты очень важны, поскольку позволяют детально исследовать процесс образования и разрыва одной связи и влияние этого процесса на остальную часть молекулы (см. дополнение 6.10). Тетрагалогенобораты BX_4^- — это частный случай, когда лигандом служит X^-. Они изоэлектронны с BH_4^- (с. 162), а также CH_4 и CX_4. Соли BF_4^- легко образуются при взаимодействии соответствующего фторида металла и BF_3 в отсутствие растворителя либо в неводных растворителях типа HF, BrF_3, AsF_3 или SO_2. Соли щелочных металлов MBF_4 в водных растворах устойчивы к гидролизу. Некоторые молекулярные фториды, такие как NO_2F и RCOF, реагируют подобным образом. Связь B–F существенно удлиняется от 0,130 нм в BF_3 до 0,145 нм в BF_4^-. Другие тетрагалогенобораты BX_4^- менее устойчивы, однако их можно получить, используя крупные противоионы, например рубидий, цезий, пиридиний, тетраалкиламмоний, тропилий, трифенилкарбоний и т.д. Анион BF_4^- относится к очень слабо координирующим лигандам, точнее — один из слабейших [104]. Однако известны неустойчивые комплексы, в которых он действует как η^1-лиганд. В случае $[Ag(lut)_2(BF_4)]$ он действует как бис(бидентатный) мостиковый лиганд $[\eta_4\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-}BF_4]^-$, образуя полимерную цепочку из атомов серебра (с КЧ 6) [105] [lut = лутидин, т.е. 2,6-диметилпиридин].

Значение тригалогенидов в качестве промышленных реактивов связано отчасти с их использованием для получения кристаллического бора (с. 140), однако в основном — с их способностью катализировать разнообразные органические реакции [106]. Наиболее широко используется BF_3, в некоторых особых случаях применяют BCl_3. Так, BF_3 производится килотоннами, в то время как производство BCl_3 в США в 1990 г. составило 250 т, а BBr_3 — около 23 т. Перевозят BF_3 в стальных цилиндрах, содержащих 2,7 или 28 кг соединения под давлением 10–12 атм, или в цистернах, содержащих около 5,5 т вещества.

Многие реакции BF_3 относятся по типу к реакциям Фриделя–Крафтса. Строго говоря, они не являются каталитическими, поскольку требуют эквимолярных количеств соединения по отношению к реагенту. Механизм до сих пор до конца не ясен, но обычно считают, что в большинстве случаев образуются ионные промежуточные соединения, промотируемые образованием комплексов BX_3.

Дополнение 6.10. Факторы, влияющие на устойчивость донорно-акцепторных комплексов [101–103]

Для данного лиганда устойчивость аддуктов LBX_3 обычно увеличивается в ряду $BF_3 < BCl_3 < BBr_3 <^* BI_3$. Возможно, причина в том, что потеря π-связывания при переходе от плоской геометрии к тетраэдрической (с. 189) не полностью компенсируется ожидаемым влиянием электроотрицательности. Однако, если лиганд имеет атом водорода, непосредственно связанный с донорным атомом, образующийся комплекс подвергается протолизу по связи B–X:

$$ROH + BX_3 \longrightarrow [ROH \cdot BX_3] \longrightarrow ROBX_2 + HX$$

В таких случаях бóльшая прочность связи B–F приводит к тому, что комплекс BF_3 более устойчив, чем остальные. Например, BF_3 с H_2O, MeOH, Me_2NH и т. д. образует устойчивые комплексы, в то время как BCl_3 быстро реагирует с образованием $B(OH)_3$, $B(OMe)_3$ и $B(NMe_2)_3$. Для BBr_3 и BI_3 протолитические реакции иногда протекают со взрывом. Даже простые эфиры могут быть расщеплены действием BCl_3 с образованием RCl или $ROBCl_2$ и т.д.

Для данного BX_3 устойчивость комплекса зависит от а) химической природы донорного атома, б) наличия полярных заместителей в лиганде, в) стерических эффектов, г) стехиометрического соотношения лиганда и акцептора, д) агрегатного состояния. Так, большинство аддуктов содержат в качестве донорных атомов N, P, As; O, S или галогенид- и гидрид-ионы X^-. Соединения BX_3 (но не BH_3) можно классифицировать как акцепторы типа *a*, образующие более устойчивые комплексы с N, O и F, чем с P, S и Cl. Однако комплексы не ограничиваются этими традиционными донорными атомами элементов главных групп. В работах Д. Шрайвера (1963 г.) изучено много комплексов, в которых донорным атомом является атом переходного металла, например $[(C_5H_5)_2H_2W^{IV} \rightarrow BF_3]$, $[(Ph_3P)_2(CO)ClRh^I \rightarrow BBr_3]$, $[(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2Rh^I(BCl_3)_2]^+$, $[(Ph_3P)_2(CO)ClIr^I(BF_3)_2]$, $[(Ph_3P)_2Pt^0(BCl_3)_2]$ и т. д. Исследование замещения в некоторых из таких комплексов показало, что BF_3 — более слабый акцептор, чем BCl_3.

Влияние полярных заместителей на лиганды соответствует ожидаемой последовательности для электроотрицательных групп, т.е. электронодонорные свойства уменьшаются в ряду $NMe_3 > NMe_2Cl > NMeCl_2 \gg NCl_3$. Стерические эффекты также могут ограничивать электронодонорную способность. Например, пиридин C_5H_5N — более слабое основание (акцептор протонов), чем $2\text{-}MeC_5H_4N$ и $2,6\text{-}Me_2C_5H_3N$, однако если акцептором является BF_3, наблюдается обратная картина из-за стерического влияния α-метильных групп, которые препятствуют сближению донорного атома и BF_3. Именно из-за стерических эффектов уменьшается устойчивость эфиратов BF_3 в ряду C_4H_8O (ТГФ) $> Me_2O > Et_2O > Pr^i_2O$.

Влияние стехиометрии и агрегатного состояния более тонкое. На первый взгляд, не ясно, почему BF_3 с одной вакантной орбиталью образует не только $BF_3 \cdot H_2O$, но и намного более устойчивый $BF_3 \cdot 2H_2O$. Аналогично комплексы состава 1 : 2 с ROH и RCOOH всегда более устойчивы, чем комплексы состава 1 : 1. Второй моль лиганда удерживается водородными связями в твердом состоянии, например $BF_3 \cdot OH_2 \cdots OH_2$. Однако выше 6,2 °C соединение плавится, и процесс образования координационной связи вызывает существенные изменения в распределении электронов в лиганде; в результате происходит ионизация и соединение становится практически полностью ионизованным, как расплавленная соль [101]:

$$H_2O\text{---}H\text{---}\underset{H}{O}\text{---}BF_3 \underset{\text{кристаллизация}}{\overset{\text{плавление при 6,2 °C}}{\rightleftharpoons}} [H_3O]^+[BF_3(OH)]^-$$

Таким образом, более высокая устойчивость комплексов состава 1 : 2 связана с образованием H_3O^+, ROH_2^+ и т. д., а более низкая устойчивость комплексов состава 1 : 1 HBF_3OH, HBF_3OR напоминает нестабильность некоторых других безводных кислот, например H_2CO_3. Температура плавления гидрата совпадает с температурой перехода от твердого вещества с водородными связями к ионизованной жидкости. Противоположный по сути переход наблюдается при плавлении кристаллического $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ с образованием молекулярного PCl_5 (с. 465) и в некоторых других случаях. Тот факт, что координация может существенно изменить тип связывания, не удивителен. Классическим примером (впервые обнаруженным Дж. Пристли в 1774 г.) является реакция $NH_3(г) + HCl(г) \longrightarrow NH_4Cl(кр)$.

Таким образом, электрофильная атака субстрата катионом завершает процесс. Например, в реакциях алкилирования ароматических углеводородов:

$$RX + BF_3 \rightleftharpoons \{R^+\}\{BF_3X^-\}$$

$$\{R^+\} + PhH \rightleftharpoons PhR + \{H^+\}$$

$$\{H^+\} + \{BF_3X^-\} \rightleftharpoons BF_3 + HX$$

Подобным образом получают кетоны через карбониевые ионы:

$$RCOOMe + BF_3 \rightleftharpoons \{RCO^+\}\{BF_3(OMe)^-\}$$

$$\{RCO^+\} + PhH \rightleftharpoons PhCOR + \{H^+\}$$

$$\{H^+\} + \{BF_3(OMe)^-\} \rightleftharpoons MeOH \cdot BF_3$$

Существование многих из этих ионов подтверждено [101]:

$$ROH + BF_3 \rightleftharpoons \{H^+\} + \{BF_3(OR)^-\}$$

$$\{H^+\} + ROH \rightleftharpoons \{ROH_2^+\}$$

$$\overset{BF_3}{\rightleftharpoons} \{R^+\} + H_2OBF_3$$

$$\{R^+\} + ROH \longrightarrow R_2O + \{H^+\}$$

Подобный механизм предложен для этерификации карбоновых кислот:

$$\{H^+\} + RCOOH \rightleftharpoons \{RCOOH_2^+\} \xrightleftharpoons{BF_3} \{RCO^+\} + H_2OBF_3$$

$$\{RCO^+\} + R'OH \longrightarrow RCOOR' + \{H^+\}$$

Нитрование и сульфонирование ароматических соединений, возможно, протекает через образование катионов нитрила и сульфонила:

$$HONO_2 + BF_3 \rightleftharpoons \{NO_2^+\} + \{BF_3(OH)^-\}$$

$$HOSO_3H + BF_3 \rightleftharpoons \{SO_3H^+\} + \{BF_3(OH)^-\}$$

Полимеризация алкенов и изомеризация алканов и алкенов протекают в присутствии такого сокатализатора, как вода. В то время как расщепление углеводородов лучше всего идет в присутствии в качестве сокатализатора HF. Эти реакции имеют огромное значение для нефтехимической промышленности.

6.7.2. Низшие галогениды бора

Фторид B_2F_4 (т. пл. –56 °С, т. кип. –34 °С) имеет плоскую структуру (D_{2h}) с довольно длинной связью B–B. В этом отношении он напоминает оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$ и N_2O_4, с которыми изоэлектронен. Кристаллический B_2Cl_4 (т. пл. –92,6 °С) имеет такую же структуру, однако в газовой фазе (т. кип. 65,5 °С) он приобретает скрученную конфигурацию (D_{2d}) (см. ниже), причем вращение вокруг связи B–B затруднено ($\Delta E_{вр}$ = 7,7 кДж · моль$^{-1}$). Структура газообразного B_2Br_4 также относится к симметрии D_{2d} с длиной связи B–B 0,169 нм и $\Delta E_{вр}$ = 12,8 кДж · моль$^{-1}$. Строение B_2I_4, вероятно, такое же.

Соединение B_2Cl_4 было получено первым в этой серии и наиболее изучено. Его лучше всего получать, пропуская BCl_3 через электрический разряд между ртутными или медными электродами:

$$2BCl_3 + 2Hg \longrightarrow B_2Cl_4 + Hg_2Cl_2$$

Реакция, вероятно, протекает через образование интермедиата {BCl}, который затем внедряется в связь B–Cl, давая продукт. В другом методе используется более устойчивый $B_2(NMe_2)_4$ (см. схему реакций). Термическая устойчивость этих соединений параллельна ожидаемому порядку p_π–p_π-связывания между заместителем и бором:

$$B_2(NMe_2)_4 > B_2(OMe)_4 > B_2(OH)_4 > B_2F_4 > B_2Cl_4 > B_2Br_4$$

Эти галогениды намного менее стабильны, чем соответствующие BX_3. Наиболее устойчивым членом ряда является B_2F_4, который разлагается при комнатной температуре со скоростью около 8% в день. Диспропорционирование B_2Br_4 протекает при комнатной температуре так быстро, что вещество сложно очистить:

$$nB_2X_4 \longrightarrow nBX_3 + (BX)_n$$

Соединения B_2X_4 самопроизвольно воспламеняются на воздухе и реагируют с H_2 с образованием BHX_2, B_2H_6 и соответствующих галогеноводородов. Они образуют аддукты с основаниями Льюиса ($B_2Cl_4L_2$ более устойчивы, чем $B_2F_4L_2$) и присоединяются по кратным связям C–C, например:

$$C_2H_2 + B_2Cl_4 \xrightarrow{25\ °C} (H)(Cl_2B)C{=}C(H)(BCl_2) \xrightarrow{50\ °C} (Cl_2B)_2CH{-}CH(BCl_2)_2$$

Другие реакции B_2Cl_4 показаны на схеме. Многие из них возможны также для B_2F_4.

При пропускании BF_3 над кристаллическим бором при 1850 °С и давлении менее 1 мм рт. ст. с высоким выходом образуется реакционноспособный газ BF, который можно сконденсировать при –196 °С. Совместная конденсация с BF_3 приводит к образованию B_2F_4, а затем B_3F_5 (т.е. F_2B–B(F)–BF_2).

Твердое вещество (D_{2h})

Газ (D_{2d})

Однако последнее соединение неустойчиво и разлагается выше –50 °С в соответствии с уравнением

$$4(BF_2)_2BF \longrightarrow 2B_2F_4 + B_8F_{12}\ \textbf{(112)}$$

F_2B BF_2 BF_2
B B
F_2B BF_2 BF_2

(112)

Оказалось, что желтое соединение B_8F_{12} имеет структуру типа диборана **(112)** и легко подвергается симметричному расщеплению под действием разнообразных лигандов, таких как CO, PF_3, PCl_3, PH_3, AsH_3 и SMe_2 с образованием аддуктов $L \cdot B(BF_2)_3$, которые устойчивы при комнатной температуре в отсутствие воздуха и влаги.

Термолиз B_2Cl_4 [107] и B_2Br_4 при умеренной температуре дает ряд *клозо*-галогеноборанов B_nX_n, где $n = 4$, 8–12 для Cl и $n = 7$–10 для Br. Другие препаративные методы включают галогенирование (с высоким выходом) $B_9H_9^{2-}$ до $B_9X_9^{2-}$ с использованием N-хлорсукцинимида, N-бромсукцинимида или I_2 [108]. Установлена также окислительно-восстановительная последовательность $B_9X_9^{2-} \rightleftharpoons B_9X_9^{\bullet-} \rightleftharpoons B_9X_9$. Радикал-анион $B_9X_9^{\bullet-}$ выделен в виде устойчивых на воздухе окрашенных солей [108].

Светлый желто-зеленый твердый B_4Cl_4 имеет правильную *клозо*-тетраэдрическую структуру (рис. 6.24, *а*). Он является гиперэлектронодефицитным по сравнению с *клозо*-боранами $B_nH_n^{2-}$ (с. 151, 159). Образование связей можно описать с помощью локализованных трехцентровых связей над четырьмя гранями тетраэдра, дополненных p_π-взаимодействием с *р*-орбиталями подходящей симметрии четырых атомов хлора. Восемь электронов, которые участвуют в образовании связей в скелете от четырех групп {BCl}, заселяют четыре связывающие МО типа A_1 и T_2. Две дополнительные связывающие МО типа E, которые имеют подходящую симметрию, комбинируют с p_π-орбиталями атомов хлора. Соединение B_8Cl_8 (описанное как темно-красные, темно-пурпурные или зеленовато-черные кристаллы) имеет неправильную додекаэдрическую (бисфеноидную) форму *клозо*-кластера B_8 (рис. 6.24, *б*) с 14 расстояниями B–B в пределах 0,168–0,184 нм и четырьмя существенно более длинными расстояниями B–B (0,193–0,205 нм). Очень устойчиво соединение B_9Br_9; оно образуется в виде темно-красных кристаллов наряду с другими суббромидами ($n = 7$–10) при действии на газообразный BBr_3 тихого электрического разряда в присутствии медных нитей и может быть очищен сублимацией в условиях (200 °С), когда другие продукты быстро разлагаются. Бромид B_9Br_9 изоструктурен хлориду B_9Cl_9 (желто-оранжевый) (рис. 6.24, *в*). Фотоэлектронные спектры и связывание в B_4Cl_4, B_8Cl_9 и B_9Cl_9 подробно описаны [109].

Много смешанных галогенидов $B_nBr_{n-x}Cl_x$ ($n = 9$, 10, 11) идентифицировано с помощью масс-спектрометрии и других методов, однако выделить их в чистом виде до сих пор не удавалось. Химические реакции B_nX_n напоминают реакции B_2X_4, однако алкены не расщепляют связи B–B в *клозо*-частицах. В то время как B_4Cl_4 реагирует с LiEt с образованием желтых жидкостей B_4Cl_3Et и $B_4Cl_2Et_2$, в реакции с $LiBu^t$ образуется BBu_4^t в виде стеклообразного вещества (т. пл. 45 °С) [110]. Напротив, реакция с Me_3SnH приводит к образованию *арахно*-B_4H_{10}, $LiBH_4$ дает смесь *нидо*-B_5H_9 и *нидо*-B_6H_{10}, а взаимодействие с B_2H_6 приводит к образованию *нидо*-$B_6H_6Cl_4$ и смеси *нидо*-$B_{10}H_nCl_{14-n}$ ($n = 8$–12) [111].

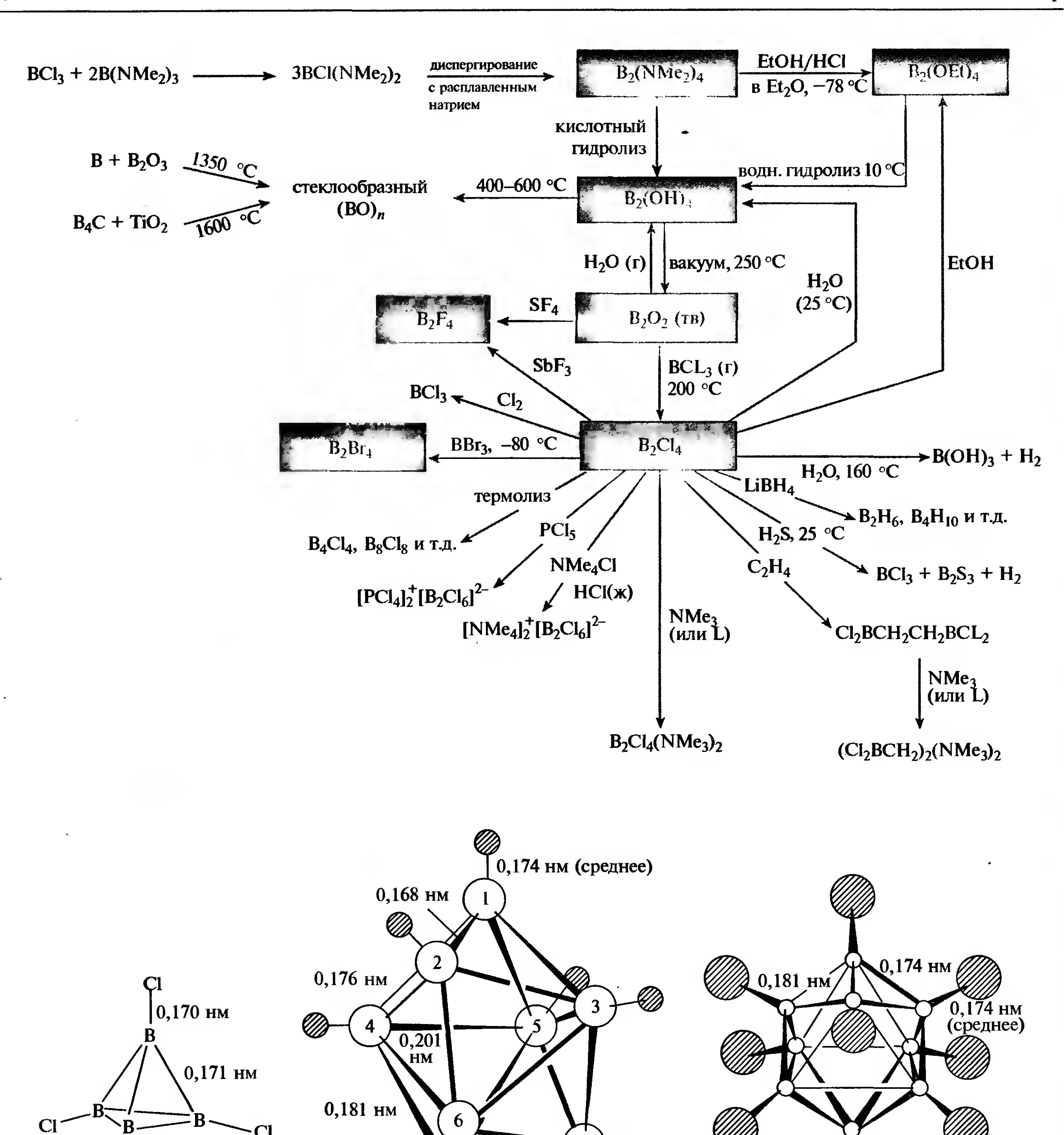
6.8. Кислородные соединения бора [112]

Бор (как и кремний) присутсвует в природе только в виде оксосоединений и никогда не встречается в виде простого вещества или в соединениях, где он непосредственно связан с другим элементом[3]. Структурная химия кислородных соединений бора характеризуется чрезвычайной сложностью и разнообразием и конкурирует в этом отношении с боридами (с. 145) и боранами (с. 150). Кроме того, известно огромное число преимущественно органических соединений, содержащих связи B–O.

6.8.1. Оксиды и оксокислоты бора [112]

Важнейший оксид бора — B_2O_3 (т. пл. 450 °С, т. кип. (экстрапол.) 2250 °С). Он относится к наиболее трудно кристаллизующимся веществам и до 1937 г. был известен только в стеклообразном состоянии. Его, как правило, получают осторожной дегидратацией борной кислоты $B(OH)_3$. Обычная кристаллическая форма ($d = 2{,}56$ г·см$^{-3}$) состоит из трехмерной сетки, образованной треугольными

[3] К редким исключениям из этого общего правила относятся $NaBF_4$ (ферруцит) и $(K,Cs)BF_4$ (авогадрит), найденные на горе Везувий в Италии.



а B_4Cl_4 (T_d) *б* B_8Cl_8 (D_{2d}) *в* B_9Cl_9 (D_{3h})

Рис. 6.24. Молекулярные структуры тетраэдрического B_4Cl_4 (*а*), додекаэдрического B_8Cl_8 (*б*), B_9Cl_9 и B_9Br_9 в форме трехшапочной тригональной призмы (*в*). Отметим, что самые короткие расстояния B–B в B_8Cl_8 между атомами бора с КЧ 5, например B(1)–B(2) 0,168 нм; наибольшие расстояния между атомами бора с КЧ 6, например B(4)–B(6) 0,201 нм, а промежуточные расстояния между атомами бора с КЧ 5 и 6. То же самое наблюдается в структуре B_9Cl_9

Рис. 6.25. Слоистая структура $B(OH)_3$. Межатомные расстояния: B–O 0,135 нм, O–H 0,097 нм, O–H···O 0,272 нм. Углы при атоме бора 120°, при атоме кислорода — 126° и 114°. Водородные связи практически линейные

группами BO_3, которые объединяются через атомы кислорода. Существует также более плотная форма (d = 3,11 г·см$^{-3}$), образующаяся под давлением 35 кбар при 525 °С, которая построена из нерегулярно соединенных тетраэдров BO_4. В стеклообразном состоянии ($d \approx$ 1,83 г·см$^{-3}$) B_2O_3, вероятно, представляет собой сетку из частично упорядоченных треугольных групп BO_3, в которой преобладают шестичленные кольца $(BO)_3$. При более высоких температурах структура становится сильно разупорядоченной, и выше 450 °С образуются полярные группы –B=O. Расплавленный B_2O_3 легко растворяет оксиды многих металлов с образованием боратных стекол с характерной окраской. Основное применение он находит в стекольной промышленности; боросиликатные стекла (например, пирекс) широко используются благодаря малому коэффициенту термического расширения и легкости обработки. Производство B_2O_3 в США превышает 25 тыс. т.

Ортоборная кислота $B(OH)_3$ — обычный конечный продукт гидролиза большинства соединений бора. Ее обычно получают (около 160 тыс. т в год) подкислением водного раствора буры. Борная кислота образует чешуйчатые белые прозрачные кристаллы; группы BO_3 расположены в плоскости и объединены асимметричными водородными связями, как показано на рис. 6.25. В отличие от короткого расстояния O–H···O, равного 0,272 нм, в плоскости, расстояние между слоями в кристалле равно 0,318 нм. В этом причина заметного расщепления воскообразных пластинчатых кристаллов вдоль базальной плоскости и низкой плотности (1,48 г·см$^{-3}$). Являясь очень слабой одноосновной кислотной, $B(OH)_3$ проявляет эти свойства, скорее, благодаря присоединению гидроксид-иона, а не отщеплению протона:

$$B(OH)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B(OH)_4^-;$$

$$pK = 9{,}25$$

Ее кислотность существенно увеличивается при образовании соединений с полиатомными спиртами (например, глицерином, маннитом). Это дает возможность использовать ее в аналитической химии. Например, с маннитом рK изменяется до 5,15, что указывает на увеличение константы кислотности более чем на четыре порядка [113]:

$$B(OH)_3 + 2\ \begin{matrix} \diagdown\ \ \ \diagup \\ C - C \\ \diagup| \ \ \ |\diagdown \\ OH\ \ OH \end{matrix} \rightleftharpoons H_3O^+ + \left[\begin{matrix} | & & & & | \\ -C-O & & & O-C- \\ | & \diagdown & B & \diagup & | \\ | & \diagup & & \diagdown & | \\ -C-O & & & O-C- \\ | & & & & | \end{matrix}\right]^- + 2H_2O$$

Борная кислота $B(OH)_3$ также становится сильной в безводной H_2SO_4:

$$B(OH)_3 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 3H_3O^+ + 2HSO_4^- + [B(HSO_4)_4]^-$$

Среди других реакций — этерификация при действии ROH/H_2SO_4 с образованием $B(OR)_3$ и координация продукта с NaH с образованием сильного восстановителя $Na[BH(OR)_3]$. Реакция с H_2O_2 приводит к образованию растворов пероксоборной кислоты, которые, вероятно, содержат монопероксоборат-ион $[B(OH)_3OOH]^-$. В водном растворе известны все представители фтороборных кислот, некоторые из них выделены в чистом виде:

$$H[B(OH)_4] \quad H[BF(OH)_3] \quad H[BF_2(OH)_2]$$
$$H[BF_3OH] \quad HBF_4$$

Гипогалогенитные аналоги $\{B(OH)_3(OX)\}^-$ (X = Cl, Br) недавно были охарактеризованы в водных растворах $B(OH)_3$, содержащих NaOX. Их константы устойчивости ($\lg \beta'$) при 25 °С равны 2,25(1) и 1,83(4) соответственно [114] (ср. с 5,39(7) для $B(OH)_4^-$).

Частичная дегидратация $B(OH)_3$ при температуре выше 100 °С приводит к образованию метаборной кислоты HBO_2, которая существует в нескольких кристаллических модификациях:

	КЧ атома B	d, г · см$^{-3}$	т. пл., °C
Ромбическая HBO_2	3	1,784	176
↑ быстрое охлаждение			
$B(OH)_3$ $\xrightarrow{140\ °C}$ Моноклинная HBO_2	3 и 4	2,045	201
$B(OH)_3$ $\xrightarrow{175\ °C}$ Кубическая HBO_2	4	2,487	236

Ромбическая HBO_2 состоит их трехмерных частиц $B_3O_3(OH)_3$, которые объединены в слои водородными связями (рис. 6.26). Все атомы бора имеют КЧ 3. Моноклинная HBO_2 построена из цепей состава $[B_3O_4OH(H_2O)]$, в которых некоторые из атомов бора имеют КЧ 4. Кубическая HBO_2 имеет каркасное строение из тетраэдрических групп BO_4, причем некоторые их них соединены водородными связями. Увеличение КЧ сопровождается ростом плотности и температуры плавления.

Субоксиды бора $(BO)_n$ и субборная кислота $B_2(OH)_4$ упоминались на схеме на с. 194.

6.8.2. Бораты [112, 115]

Фазовые соотношения, стехиометрия и структурная химия боратов металлов активно изучаются ввиду их геохимического и промышленного значения. Известны бораты, содержащие моноядерные (1 атом бора), би-, три-, тетра- или пентаядерные структурные единицы или полимерные сетки, включая стекла. Основные структурные принципы, обусловливающие способ связывания в кристаллических боратах металлов, следующие [116].

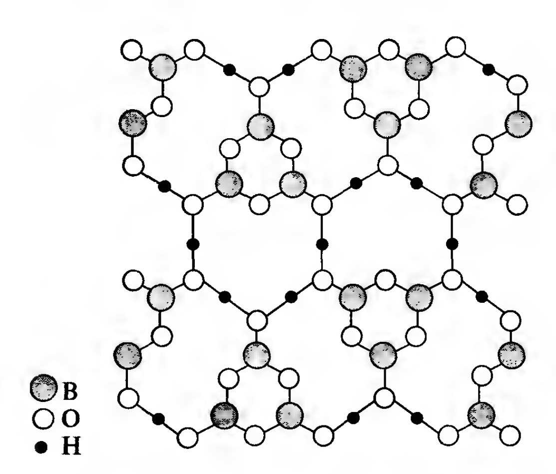


Рис. 6.26. Слоистая структура ромбической метаборной кислоты (HBO_2)(III), включающая группы состава $B_3O_3(OH)_3$, объединенные водородными связями O···H···O

1. Атом бора может связываться или с тремя атомами кислорода, образуя треугольник, или с четырьмя атомами кислорода, образуя тетраэдр.
2. Полиядерные анионы образуются за счет объединения борокислородных треугольников и тетраэдров так, чтобы получилась компактная изолированная группа.
3. В гидратах боратов атомы кислорода, способные к протонированию, будут протонироваться в такой последовательности: протоны сначала присоединяются к свободным ионам O^{2-}, превращая их в свободные группы OH^-; дополнительные протоны присоединяются к атомам кислорода тетраэдрических групп, а затем — треугольных; наконец, оставшиеся протоны присоединяются к свободным ионам OH^- с образованием молекул H_2O.
4. Гидратированные изолированные группы могут полимеризоваться различными способами, отщепляя воду; этот процесс может сопровождаться разрывом связей бор–кислород внутри полианионного каркаса.
5. Комплексные боратные полианионы могут быть модифицированы посредством присоединения боковых групп, таких как (но не только) дополнительный боратный тетраэдр, дополнительная боратная треугольная группа, две связанные треугольные группы, арсенатный тетраэдр и т. д.
6. Изолированные группы $B(OH)_3$ или их полимеры могут существовать в присутствии других анионов.

Примерами минералов и соединений, содержащих мономерные треугольные группы BO_3 (структура **113**), служат ортобораты редкоземельных элементов $M^{III}BO_3$ и минералы $CaSn^{IV}(BO_3)_2$ и $Mg_3(BO_3)_2$. Биядерные тригональные плоские группы (**114**) найдены в пироборатах $Mg_2B_2O_5$, $Co_2^{II}B_2O_5$ и $Fe_2^{II}B_2O_5$. Триядерные циклические группы (**115**) существуют в метаборатах $NaBO_2$ и KBO_2, формулы которых следует записывать как $M_3B_3O_6$ (ср. с метаборной кислотой, см. рис. 6.26). Полиядерное связывание групп BO_3 в бесконечные цепи со стехиометрией BO_2 (**116**) обнаружено в $Ca(BO_2)_2$, а трехмерные сетки из плоских групп BO_3 — в боросиликатном минерале турмалине и в стеклообразном B_2O_3 (с. 195).

Мономерные тетраэдрические группы BO_4 (**117**) обнаружены в соединении типа циркона Ta^VBO_4 и в минералах $(Ta,Nb)BO_4$ и $Ca_2H_4BAs^VO_8$. Похожие тетраэдрические группы $[B(OH)_4]^-$ существуют в $Na_2[B(OH)_4]Cl$ и $Cu^{II}[B(OH)_4]Cl$. Биядерные тетраэдрические группы (**119**) найдены в

(113) $[BO_3]^{3-}$ (114) $[B_2O_5]^{4-}$ (115) $[B_3O_6]^{3-}$ (116) $[(BO_2)^-]_n$

Группировки, содержащие атомы В только в плоской треугольной координации BO_3

(117) $[BO_4]^{5-}$ (118) $[B(OH)_4]^-$ (119) $[B_2O(OH)_6]^{2-}$ (120) $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$

Группировки, содержащие атомы В только в тетраэдрической координации BO_4

(121) $[B_5O_6(OH)_4]^-$ (122) $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$ (123) $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$

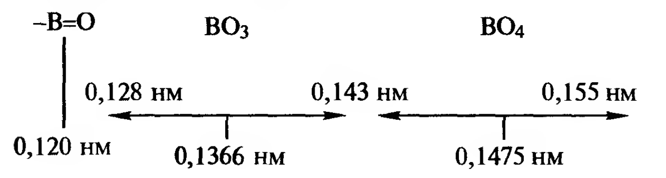
Группировки, содержащие атомы В в координации BO_3 и BO_4

$Mg[B_2O(OH)_6]$, а циклическая биядерная тетраэдрическая структура (**120**) характерна для пероксоаниона $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$ в «перборате натрия» $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, т.е. $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$. Более сложные полиядерные структуры, включающие слои из тетраэдрически координированных групп $BO_3(OH)$, имеются в боросиликатном минерале $CaB(OH)SiO_4$, а полностью трехмерная полиядерная структура найдена в BPO_4 (ср. с изоэлектронным SiO_2), $BAsO_4$ и минералах $NaBSi_3O_8$ и $Zn_4B_6O_{13}$.

Высшую степень структурной сложности демонстрируют полиядерные структуры, которые содержат и плоские группы BO_3, и тетраэдрические группы BO_4, объединенные общими атомами кислорода. Моноклинные кристаллы HBO_2 — один из таких примеров (с. 196). Структурой, в которой цикл содержит лишь одну группу BO_4, является спироанион $[B_5O_6(OH)_4]^-$ (структура **121**), присутствующий в гидратированном пентаборате калия $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$, т.е. $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$. Безводный пентаборат KB_5O_8 имеет такую же структуру, однако удаление групп OH приводит к объединению спироанионов (**121**) «боковыми сторонами» в спиральные цепи, напоминающие ленты. Минерал $CaB_3O_3(OH)_5 \cdot H_2O$ содержит две группы BO_4 в шестичленном гетероцикле (**122**), а похожие цепочечные элементы $[B_3O_4(OH)_3^{2-}]_n$, объединенные атомом кислорода, найдены в важном минерале колеманите $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, т.е. $[CaB_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$. Из этих примеров ясно, что без структурных данных стехиометрия таких боратных минералов не дает представления об их строении. Дополнительной иллюстрацией может служить бура, которой обычно приписывают формулу $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Однако это соединение содержит тетраядерные группы $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$, образованные двумя соединенными циклами B_3O_3, каждый из которых включает две группы BO_4 (объединенные) и одну группу BO_3 (**123**). Таким образом, формулу буры следует записывать как $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$.

В различных структурах наблюдается большой диапазон расстояний B–O, значения которых воз-

растают, как и следует ожидать, с увеличением координационного числа:



Степень объединения колец B_3O_3 в более сложные структуры и степень гидролиза до меньших частиц, таких как $[B(OH)_4]^-$, сильно зависят от активности (концентрации) воды в системе, от стехиометрического соотношения иона металла и бора и от температуры ($T\Delta S$).

Многие бораты металлов имеют промышленное применение (с. 140). Ежегодное мировое производство превышает 2,9 млн т: Турция — 1,2, США — 1,1, Аргентина — 0,26, бывший Советский Союз — 0,18, Чили — 0,13 млн т. Основное использование — стекловолокно и ячеистый изолирующий материал, боросиликатные стекла и эмали, антипирены. Перборат натрия (для моющих средств) производится в количестве 550 тыс. т в год.

6.8.3. Органические соединения со связью бор–кислород

Дадим лишь краткую классификацию этого очень большого и важного класса соединений. Большинство из них содержит атомы бора в тригональном окружении, хотя известно много соединений, в которых КЧ бора равно 4. Ортобораты $B(OR)_3$ легко получить прямой реакцией BCl_3 или $B(OH)_3$ с ROH. Путем переэтерификации с R′OH можно получить несимметричные продукты $B(OR)_2(OR')$ и другие. Внешний вид соединений меняется от бесцветных летучих жидкостей до нелетучих белых твердых веществ в зависимости от молекулярной массы. Фрагмент R может быть первичной, вторичной, третичной или замещенной алкильной, ненасыщенной (алкенильной) или арильной группой. Известны также многочисленные ортобораты полиатомных спиртов и фенолов.

Алкилборные кислоты $RB(OH)_2$ были впервые получены более века назад необычным способом медленного частичного окисления самовоспламеняющихся триалкилборанов с последующим гидролизом образовавшегося эфира (Э. Франкленд, 1862 г.):

$$BEt_3 + O_2 \longrightarrow EtB(OEt)_2 \xrightarrow{2H_2O} EtB(OH)_2$$

Сейчас известно много других способов, однако чаще всего используют взаимодействие реактивов Гриньяра или алкиллития с ортоборатами или тригалогенидами бора:

$$B(OR)3 + ArMgX \xrightarrow{-50\,°C} [ArB(OR)_3]MgX \xrightarrow{H_3O^+} ArB(OH)_2$$

Особенно ценной оказалась фенилборная кислота, так как ее комплексы с *цис*-диолами и полиолами служат основой для хроматографического разделения, асимметрического синтеза, иммобилизации ферментов и получения полимеров, способных к распознаванию молекул [117].

Замещенные борные кислоты легко дегидратируются при умеренных температурах (или над P_4O_{10} при комнатной температуре) с образованием трехмерных циклических ангидридов, известных как триалкил(арил)бороксины:

$$3RB(OH)_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} (RBO)_3 + 3H_2O$$

Родственные триалкоксибороксины $(ROBO)_3$ могут быть получены этерификацией $B(OH)_3$, B_2O_3 или метаборной кислоты BO(OH) действием ROH в соответствующем молярном отношении.

Возможны бесконечные вариации на эту тему; атом бора может быть окружен бесчисленными комбинациями групп, таких как ацилокси- (RCOO), пероксо- (ROO), галогено- (X), гидридо- и т.д., с образованием продуктов открытого или циклического строения. Однако для их описания не требуются никакие новые химические концепции.

6.9. Соединения бора с азотом

Два фактора обусловливают интерес к соединениям бора с азотом. Во-первых, группа B–N изоэлектронна группе C–C, во-вторых, размеры атомов и электроотрицательности этих трех элементов близки, причем углерод является промежуточным между бором и азотом:

	B	C	N
Число валентных электронов	3	4	5
Ковалентный радиус (одинарная связь), нм	0,088	0,077	0,070
Электроотрицательность	2,0	2,5	3,0

Замещение пар атомов углерода группировкой B–N приводит ко многим новым классам соединений и новым областям органической химии. Этот материал выходит за рамки данной книги [118]. В то же время в других областях химии соединений бора с азотом проявляются принципиальные особенности, поэтому в данном разделе кратко обсуждаются структуры и свойства нитрида бора, амин-борановых аддуктов, аминоборанов, иминоборанов, циклических боразинов и азаборановых кластеров.

Синтез нитрида бора BN связан с существенными техническими трудностями [119]. Лабораторный синтез, дающий относительно чистые образцы, включает сплавление буры с хлоридом аммония. Технический продукт получают взаимодействием мочевины с $B(OH)_3$ в атмосфере NH_3 при 500–950 °C. Только очень смелый (или безрассудный) химик попытается написать уравнения обеих реакций. Другой варинт синтеза вещества (>99%-ной чистоты) — действие избытка NH_3 на BCl_3 (см. ниже) и пиролиз образовавшейся смеси в атмосфере NH_3 при 750 °C. Гексагональная модификация BN имеет простую слоистую структуру (рис. 6.27), похожую на графит. Существенное отличие связано с упаковкой слоев: они располагаются друг над другом, так что атом бора одного слоя расположен над атомом азота другого слоя на расстоянии 0,333 нм. Параметры элементарной ячейки и другие данные для BN и графита приведены в табл. 6.5. Внутри каждого слоя расстояние B–N составляет только 0,145 нм, что близко к аналогичному расстоянию в боразине (с. 201) и существенно меньше суммы ковалентных радиусов (одинарная связь), равной 0,158 нм. Это можно считать доказательством существования дополнительного π-связывания в слое. Однако в отличие от графита BN является бесцветным веществом и хорошим изолятором. Он устойчив к действию большинства реагентов, но при действии фтора количественно образуются BF_3 и N_2, а HF дает количественно NH_4BF_4. Гексагональный BN можно превратить в кубическую форму (структура типа сфалерита) при 1800 °C и давлении 85 тыс. атм в присутствии щелочного или щелочноземельного металла в качестве катализатора. Параметр

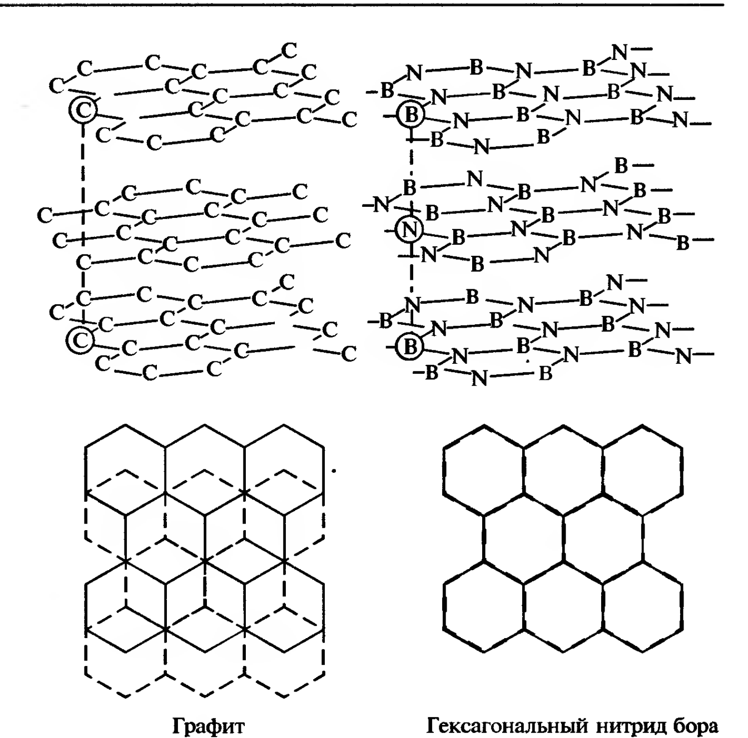


Рис. 6.27. Сравнение гексагональных слоистых структур BN и графита. В BN атомы одного слоя расположены прямо над атомами соседнего слоя, образуя контакты B···N. В графите атомы углерода из одного слоя расположены над пустотами соседнего слоя и прямо над атомами последующего слоя

решетки кубического BN равен 0,3615 нм (ср. с 0,3567 нм в алмазе). Модификация типа вюрцита (т. 2, с. 531) может быть получена при более низких температурах.

Амин-борановые аддукты имеют общую формулу R_3NBX_3, где R = алкил, H и т. д., а X = алкил, H, галоген и т. д. Обычно это бесцветные кристаллические вещества с температурами плавления в интервале 0–100 °C для X = H и 50–200 °C для X = галоген. Способы синтеза и факторы, влияющие на устойчивость аддуктов, уже обсуждались ранее (с. 162 и 191). В случаях, когда диборан подвергается асимметричному расщеплению (например, с NH_3), можно разработать и другие способы:

$$B_2H_6 + 2NH_3 \longrightarrow [BH_2(NH_3)_2]^+BH_4^-$$

$$NH_4Cl + LiBH_4 \longrightarrow NH_3BH_3 + LiCl + H_2$$

Природа связи в амин-боранах и родственных аддуктах составляла предмет важной теоретической

Таблица 6.5. Сравнение гексагонального BN и графита

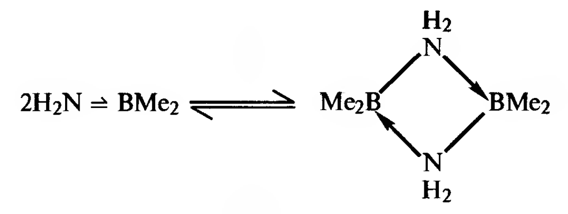
	a, нм	*c*, нм	*c/a*	Расстояние между слоями, нм	Расстояние внутри слоя, нм	*d*, г·см$^{-3}$
BN (гексагональный)	0,2504	0,6661	2,66	0,333	0,1446	2,29
Графит	0,2456	0,6696	2,73	0,335	0,142	2,255

дискуссии и была источником некоторых недоразумений. Для традиционного представления донорно-акцепторной (или координационной) связи используют обозначения $R_3N \rightarrow BX_3$ или $R_3\overset{+}{N}-\overset{-}{B}X_3$, чтобы показать происхождение связывающих электронов и направление (но не величину) переноса заряда. Важно осознать, что эти символы указывают относительное изменение электронной плотности по сравнению с исходными донорной и акцепторной молекулами. Так, $R_3\overset{+}{N}$ в аддукте имеет меньшую электронную плотность на атоме азота, чем свободный R_3N, а $\overset{-}{B}X_3$ имеет большую электронную плотность на атоме бора, чем свободный BX_3. Это совсем не означает, что атом азота является положительным по отношению к атому бора в аддукте. Действительно, некоторые расчеты методом МО показывают, что изменение электронной плотности при координации просто уменьшает первоначальный положительный заряд на атоме бора. В соответствии с этим эксперименты показывают, что электрофильные реагенты всегда атакуют атом азота в амин-борановых аддуктах, а нуклеофильные реагенты атакуют атом бора.

Похожая ситуация наблюдается для аминоборанов, где один или более заместителей при атоме бора — группа R_2N (R = алкил, арил, H), т.е. Me_2N-BMe_2. Схема на рис. 6.22 подтверждает возможность некоторого p_π-взаимодействия между неподеленной парой электронов атома азота и «вакантной» орбиталью тригонального атома B. Это часто изображают как

$$>N \rightleftharpoons B< \quad \text{или} \quad >\overset{+}{N}=\overset{-}{B}<$$

Однако, как и для амин-борановых аддуктов, эти обозначения не показывают правильный знак зарядов на атомах азота и бора, поскольку бóльшая электроотрицательность азота вызывает поляризацию σ-связи в обратном направлении. Так, было обнаружено, что дипольные моменты связи B–N в аминоборанах незначительны, а расчеты по методу молекулярных орбиталей вновь указывают, что атом азота несет больший отрицательный заряд, чем атом бора. Предположение о частично двойных связях в этих соединения, однако, полезно для проведения аналогий с изоэлектронными алкенами. Координационное насыщение в аминоборанах может быть достигнуто не только путем образования частично двойной связи, но и путем ассоциации (обычно димеризации) мономерных частиц с образованием колец $(B-N)_n$. Например, в газовой фазе аминодиметилборан существует в мономерной и димерной формах, находящихся в равновесии:



Наличие объемных групп у атомов бора или азота затрудняет образование димеров и способствует появлению мономеров. Например, $(Me_2NBF_2)_2$ димерен, а производные более крупных галогенидов мономерны даже в жидкой фазе. Ассоциация с образованием тримеров (шестичленных гетероциклов) встречается реже, возможно, из-за большего перекрывания заместителей, хотя известны *цикло*-триборазан $(H_2NBH_2)_3$ и его N-метильные производные $(MeHNBH_2)_3$ и $(Me_2NBH_2)_3$, в которых цикл B_3N_3 принимает конформацию кресла (подобно циклогексану).

Методы синтеза этих соединений достаточно очевидны, например:

$$RNH_2Cl + MBH_4 \longrightarrow R_2NBH_2 + MCl + H_2$$
(R = H, алкил, арил)

$$R_2NH + R'_2BX + NEt_3 \longrightarrow R_2NBR'_2 + Et_3NHX$$
(R′ = алкил, арил, галогенид)

$$B(NR_2)_3 + 2BR_3 \longrightarrow 3R_2NBR_2 \text{ и т.д.}$$

Обычно мономерные продукты легко гидролизуются, однако ассоциированные частицы (содержащие атом бора с КЧ 4) намного устойчивее. Например, $(Me_2NBH_2)_2$ не реагирует с водой при 50 °C, но быстро гидролизуется разбавленной HCl при 110 °C, так как при этой температуре мономер присутствует в значительной концентрации.

Иминобораны $R-N\overset{\rightharpoonup}{\equiv}B-R'$ изоэлектронны алкинам и содержат атом бора с КЧ 2. Их химии посвящены обзоры [120, 121], а химии аминоиминоборанов $R_2N-B=NR'$ — обзор [122]. В соединениях обоих классов индуктивные и стерические эффекты оказывают большое влияние на устойчивость. Еще одна стабильная частица, содержащая атом бора с КЧ 2, — линейный анион BN_2^{3-} (изоэлектронный CO_2, CNO^-, NCO^-, N_2O, NO_2^+, N_3^- и CN_2^{2-}), который найден в $M^I_3BN_2$ и $M^{II}_3(BN_2)_2$. Например, Na_3BN_2 можно получить в виде кристаллов медового цвета нагреванием смеси NaN_3 и BN (2 : 1) при 4 ГПа и 1000 °C. Расстояние B–N в этом соединении равно 0,1345 нм [123]. Для нейтральных частиц хорошо известное уменьшение межатомного расстояния в ряду C–C (0,154 нм) > C=C (0,133 нм)

> C≡C (0,118 нм) аналогично последовательности B–N (0,158 нм) > B=N (0,140 нм) > B≡N (0,124 нм).

Производные циклического боразина $(-BH-NH-)_3$ образуют один из самых больших классов соединений бора с азотом. Его родоначальник, известный также как «неорганический бензол», был впервые выделен в виде бесцветной жидкости из смеси продуктов, полученных реакцией B_2H_6 с NH_3 (А. Шток и Э. Поланд, 1926 г.):

$$3B_2H_6 + 6NH_3 \xrightarrow{180\,°C} 2B_3N_3H_6 + 12H_2$$

В настоящее время его удобнее получать восстановлением трихлорида бора:

$$3BCl_3 + 3NH_4Cl \xrightarrow[-9HCl]{\text{нагревание}} (BClNH)_3$$

$$\xrightarrow{3NaBH_4} B_3N_3H_6 + 3NaCl + {}^3/_2B_2H_6$$

Структура боразина — правильный плоский шестиугольный цикл, а его физические свойства очень напоминают свойства изоэлектронного бензола (табл. 6.6). Хотя можно изобразить структуру Кекуле с наложением π-связывания $N \rightleftarrows B$ на σ-связывание, по химическому поведению боразин не имеет ароматического характера. Он легко реагирует с H_2O, MeOH и HX с образованием аддуктов состава 1 : 3, которые выделяют 3 молекулы H_2 при нагревании до 100 °C, например:

$$B_3N_3H_6 + 3H_2O \xrightarrow{0\,°C} [BH(OH)NH_2]_3$$

$$\xrightarrow{100\,°C} [B(OH)NH]_3 + 3H_2$$

Известны многие другие реакции, большинство из них инициируется нуклеофильной атакой на атом бора. Нет доказательств возможности электрофильного замещения в боразиновом цикле. Условия, необходимые для таких реакцией в бензольных системах, приводят к разрушению боразинового цикла

Таблица 6.6. Сравнение боразина и бензола

Свойство	$B_3N_3H_6$	C_6H_6
Молекулярная масса	80,5	78,1
Т. пл., °C	−57	6
Т. кип., °C	55	80
Критическая температура	252	288
Плотность (ж. при т. пл.), $г \cdot см^{-3}$	0,81	0,81
Плотность (тв), $г \cdot см^{-3}$	1,00	1,01
Поверхностное натяжение при т. пл., $дин \cdot см^{-1}$ [а)]	31,1	31,0
Межатомные расстояния, нм	B–N 0,144 B–H 0,120 N–H 0,102	C–C 0,142 C–H 0,108

[а)] 1 дин = 10^{-5} Н.

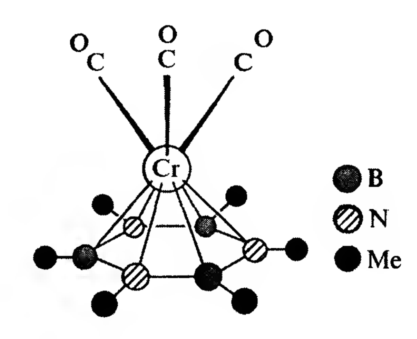


Рис. 6.28. Структура $[Cr(\eta^6\text{-}B_3N_3Me_6)(CO)_3]$

посредством окисления или сольволиза. Однако известно, что менее реакционноспособное гексаметильное производное $B_3N_3Me_6$ (его можно нагревать при 460 °C в течение 3 ч без существенного разложения) реагирует с $[Cr(CO)_3(MeCN)_3]$ с образованием комплекса $[Cr(\eta^6\text{-}B_3N_3Me_6)(CO)_3]$ (рис. 6.28), который очень похож на соответствующий комплекс гексаметилбензола $[Cr(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(CO)_3]$.

N-Замещенные и B-замещенные боразины легко образуются при правильном выборе исходных амина и борана или в реакциях замещения других боразинов с реактивами Гриньяра. Термолиз моноциклических боразинов приводит к образованию полимерных материалов и полиборазиновых аналогов нафталина, бифенила и т.д.:

Совершенно другой структурный мотив найден в необычном циклическом гексамере $[(BNMe_2)_6]$, который можно получить в виде оранжево-красных кристаллов при дистилляции продукта, приготовленного дегалогенированием $(Me_2N)_2BCl$ действием сплава натрия и калия [124]:

$$2(Me_2N)_2BCl \xrightarrow{Na/K} [B_2(NMe_2)_4]$$

$$\xrightarrow{\text{термолиз}} [(BNMe_2)_6]$$

Циклы B_6 имеют конформацию кресла (диэдральный угол 57,6°) со средними расстояниями B–B, равными 0,172 нм. Все шесть атомов B и все шесть атомов N имеют плоскую треугольную координацию, а каждая из шести экзоциклических групп NMe_2 повернута на угол ~65° по отношению к соседней плоскости B_3; расстояния B–N равны 0,140 нм. По структуре это производное циклогексаборана напоминает радиалены, в частности изоэлектронный $[C_6(=CHMe)_6]$, в котором цикл C_6 имеет аналогичную конформацию кресла.

Наконец, изоэлектронную замену С–С на B–N можно применить к карборанам. Это приводит (с помощью соответствующих методов синтеза) к азаборанам, в которых одна или более вершин кластера заняты атомами азота. К настоящему времени изучены следующие частицы [125] (геометрия кластеров и нумерация атомов соответствуют описанным ранее на с. 151–183 структурам): *арахно*-4-NB_8H_{13} **(20)**, *нидо*-6-NB_8H_{12} **(11)**, *клозо*-1-NB_9H_{10} **(5)**, *арахно*-6,9-$N_2B_8H_{12}$ **(21)**, *нидо*-7-$NB_{10}H_{13}$ **(41)**, *нидо*-7-$NB_{10}H_{11}^{2-}$ **(80)**, *клозо*-1-$NB_{11}H_{12}$ **(7, 76)** и *анти*-9-$NB_{17}H_{20}$ **(31)**.

6.10. Другие соединения бора

6.10.1. Соединения, содержащие связи атомов бора с атомами фосфора, мышьяка или сурьмы

В настоящее время химия соединений со связями B–P, B–As или B–Sb изучена значительно меньше, чем химия соединений бора с азотом, однако в последние годы эта область быстро развивается. Известно несколько фосфин-борановых аддуктов (1 : 1). Недавно описанный белый кристаллический комплекс $(C_6F_5)_3 \cdot B\,PH_3$, который обратимо диссоциирует при температуре выше комнатной, предложено использовать в качестве материала для надежной очистки и хранения PH_3 [126]. Интересное соединение $Na[B(PH_2)_4]$ легко образуется в реакции BCl_3 с 4 моль $NaPH_2$. При умеренной температуре в присутствии ТГФ оно превращается в аналог диборана $Na[(PH_2)_3B\text{-}PH_2\text{-}B(PH_2)_3]$, а с аддуктом $BH_3 \cdot thf$ дает тетракис(борановый) аддукт $Na[B(PH_2 \cdot BH_3)_4]$ [127].

Фосфинобораны, как и аминобораны (с. 200), склонны к олигомеризации, хотя недавно были получены мономерные соединения с плоским окружением у атомов B и пирамидальным окружением у атомов P, содержащие объемные заместители, например желтый Mes_2BPPh_2 [128], оранжевый $(Mes_2P)_2BBr$ [129] и бесцветный $(Mes_2P)_2BOEt$, (т. пл. 163 °C) [130] (Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$–). Напротив, $B(PEt_2)_3$ является димером с плоским циклом B_2P_2 из атомов бора и фосфора с КЧ 4 **(124)** [130]. Плоский четырехчленный цикл из атомов B с плоским тригональным окружением и атомов P с пирамидальным окружением входит в состав дифосфадиборетана $\{MesPB(tmp)\}_2$ **(125)** (tmp = 2,2,6,6-тетраметилпиперидино) [131]. Известен также соответствующий диарсадиборетан. Фосфорсодержащий аналог боразина (с. 201) с плоским циклом B_3P_3 — это бледно-желтый кристаллический $(MesBPC_6H_{11})_3$ **(126)**, синтезированный реакцией $MesBBr_2$ с $C_6H_{11}PHLi$ в гексане при комнатной температуре [132]. Расстояния B–P в борафосфабензоле практически одинаковы; среднее значение 0,184 нм значительно меньше, чем для известных одинарных связей (0,192–0,196 нм). Циклогексильная группа C_6H_{11} может быть заменена на Ph, Mes, Bu^t и т.д.

(124) **(125)**

(126)

Синтезированы также фосфаборановые кластерные соединения. Например, термолиз смеси $(Pr^i_2N) \cdot BCl$ и $(Pr^i_2N)B(Cl)(SiMe_3)_2$ (в соотношении 1 : 2) при 160 °C приводит к удалению Me_3SiCl и образованию бесцветных кристаллов [*клозо*-1,5-$P_2(BNPr^i_2)_3$] **(127)** с высоким выходом [133]:

$$2(Pr^i_2N)B(Cl)P(SiMe_3)_2 + (Pr^i_2N)BCl_2 \longrightarrow 4Me_3SiCl + P_2(BNPr^i_2)_3. \quad \textbf{(127)}$$

Очевидна структурная аналогия с дикарбабораном $C_2B_3H_5$ **(56)**. Подобным образом при пиролизе смеси B_2Cl_4 и PCl_3 получается [*клозо*-1,2-$P_2B_4Cl_4$] **(128)** в виде гигроскопичных бесцветных кристаллов [134].

(127) **(128)**

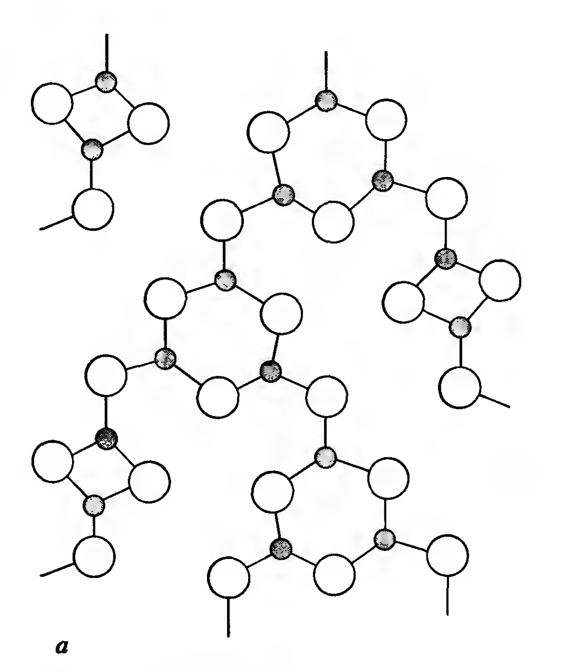
Типичными бороводородными кластерами, содержащими атомы мышьяка или сурьмы, являются *клозо*-1,2-$B_{10}H_{10}CHAs$ и *клозо*-1,2-$B_{10}H_{10}CHSb$, в которых атом элемента 15-й группы замещает вер-

шину CH в дикарбаборане (**76**). Они получены с 25%- и 41%-ным выходами соответственно прямой реакцией $Na_3B_{10}H_{10}CH$ с $AsCl_3$ или SbI_3 и могут изомеризоваться в 1,7-изомеры ниже 500 °C с высоким выходом. Выше 500 °C можно получить 1,12-изомеры, однако этот процесс сопровождается существенным разложением. Известно также диарсапроизводное 1,2-$B_{10}H_{10}As_2$. Подобным образом реакция *нидо*-$B_{10}H_{14}$ с $AsCl_3$ и NaH или $NaBH_4$ приводит к образования 11-вершинного аниона 7-$B_{10}H_{12}As^-$, который можно «накрыть шапкой», используя $Et_3N \cdot BH_3$ в диглиме при 160 °C, и получить *клозо*-икосаэдрический анион $B_{11}H_{11}As^-$ с выходом 51%. Другими примерами могут служить $B_{11}H_{11}Sb^-$, 1,2-$B_{10}H_{10}Sb_2$, 1,2-$B_{10}H_{10}AsSb$, а также арсенатиа- и арсенаселенабораны $B_8H_8As_2S$ и $B_8H_8As_2Se$ [135].

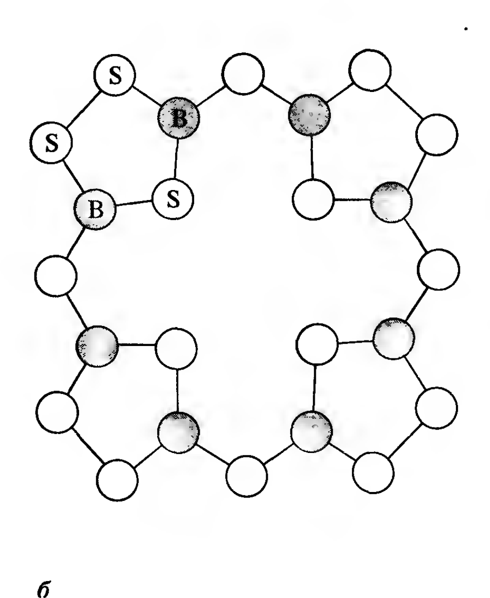
6.10.2. Соединения, содержащие связи атомов бора с атомами серы, селена и теллура

Огромное количество и разнообразие минералов и соединений со связями B–O (с. 139–140 и 193–198) не имеют аналогий в химии соединений со связями B–S и B–Se, хотя описаны тиобораты типа $B(SR)_3$, $R'B(SR)_2$ и $R'_2B(SR)$. Увеличивается также число бинарных сульфидов бора и боросульфидных анионов, для которых характерно образование цепей, колец и сеток. Сам B_2S_3 известен давно как бледно-желтое твердое вещество, склонное к стеклообразованию (ср. с B_2O_3 и B_2Se_3). Отсутствие подходящих кристаллических образцов не давало исследовать структуру этого соединения до 1977 г. Теперь известно, что B_2S_3 имеет удивительную слоистую структуру, которая не имеет ничего общего с трехмерной кристаллической структурой B_2O_3, однако слегка напоминает BN. Структура (рис. 6.29, *а*) построена из плоских шестичленных циклов B_3S_3 и четырехчленных циклов B_2S_2, связанных через мостиковые атомы серы в почти плоские двумерные слои [136]. Все атомы бора имеют плоское треугольное окружение с расстояниями B–S ~0,181 нм, расстояния между слоями почти вдвое больше (0,355 нм). Позднее [137] методом матричной изоляции при 10 K была получена мономерная форма B_2S_3. С помощью колебательной спектроскопии было показано, что она представляет собой плоскую V-образную молекулу S=B–S–B=S с симметрией C_{2v}; угол, образованный на центральном атоме серы двумя линейными фрагментами, составляет ~120°.

Еще один сульфид бора со стехиометрией BS_2 можно получить нагреванием B_2S_3 и серы до 300 °C в тщательно контролируемых условиях [138]. Это бесцветное, чувствительное к влаге вещество имеет молекулярную структуру B_8S_{16}, подобную порфину (рис. 6.29, *б*). Другой метод получения B_8S_{16} включает реакцию дибромотритиадиборолана с тритио-



а



б

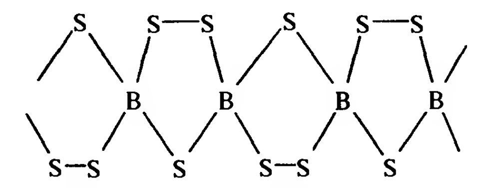
Рис. 6.29. Часть слоистой структуры B_2S_3 (перпендикулярно к плоскости слоя) (*а*). Порфиноподобная структура молекулы B_8S_{16} (*б*)

карбоновой кислотой в разбавленном растворе в CS_2 в генераторе сероводорода:

$$4Br\overline{BBSSB(Br)S} + 4(HS)_2CS \longrightarrow B_8S_{16} + 4CS_2 + 8HBr$$

Мономерное соединение с селеном BSe_2 идентифицировано масс-спектрометрически в пара́х, полученных в ходе реакции между твердым бором и Se_2; оценены его термодинамические характеристики [139].

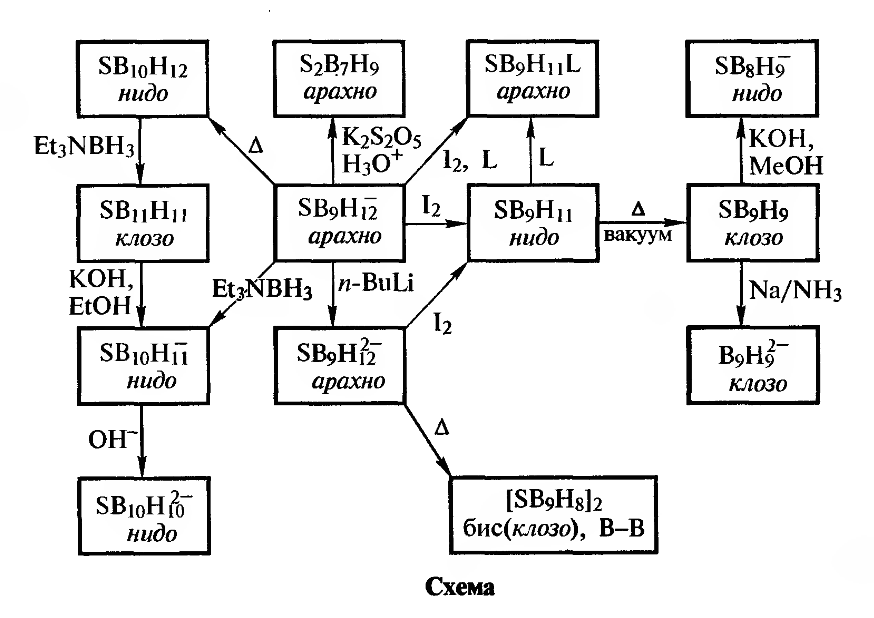
Еще одна быстро развивающаяся область химии соединений бора и серы — синтез и структурное исследование анионных частиц. Бесцветный тиоборат $RbBS_3$ образуется при нагревании стехиометрических количеств Rb_2S, B и S при 600 °C. Его структура, а также структура желтого $TlBS_3$ содержит полимерные анионные цепи, которые соединены спироциклически через тетраэдрические атомы бора, как схематично показано ниже [140]:



Аналог с бо́льшим содержанием серы $Tl_3B_3S_{10}$ получен таким же способом в виде желтых пластинок из соответствующей стехиометрической смеси ($3Tl_2S + 6B + 17S$) при 850 °C. Показано, что он имеет сходный полимерный анион с дополнительными атомами серы, внедренными в каждый третий пятиатомный гетероцикл с образованием шестиатомной группы $>B(S_2)_2B<$. Для меньшего по размеру катиона Li^+ такой же метод дает $Li_5B_7S_{13}$ и $Li_9B_{19}S_{33}$, в которых присутствуют новые полимерные анионы. Полимер $\{B_7S_{13}^{5-}\}_\infty$ формируется путем объединения групп B_4S_{10} и $B_{10}S_{20}$, т.е. $\{B_4S_6S_{4/2}^{4-}\}$ (ср. с P_4O_{10}) и $\{B_{10}S_{16}S_{4/2}^{6-}\}$, которые построены из тетраэдрических фрагментов BS_4, а полимер $\{B_{19}S_{33}^{9-}\}_\infty$ образован сочлененными группами $\{B_{19}S_{30}S_{6/2}^{9-}\}$ [141].

Строение и химические свойства соединений, содержащих связь B–S, рассмотрены в обзоре [142]. К ним относятся не только «электроноточные»[4] 4-, 5- и 6-членные гетероциклы, но и электронодефицитные полиэдрические кластеры, основанные на *клозо*-, *нидо*- и *арахно*-боранах. Некоторые типичные реакции взаимных превращений показаны на схеме [142], а дополнительные примеры можно найти в работах [143, 144]. Известны также селена- и теллурапроизводные [135, 145]. Их структуры, подобно структурам тиаборанов, можно рассматривать с использованием обычных правил подсчета электронов, считая атом халькогена четырехэлектронным донором, например: *клозо*-$B_{11}H_{11}Te$, *нидо*-$B_{10}H_{12}Te$, *нидо*-$B_{10}H_{11}Te^-$, *нидо*-$B_9H_{11}Te$, *нидо*-$B_9H_9Se_2$, *нидо*-B_9H_9STe, *арахно*-$B_8H_{10}Se_2$, $[Fe(\eta^5\text{-}B_{10}H_{10}Te)_2]^{2-}$ (зеленый) и $[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}B_{10}H_{10}Te)]$ (желтый).

Это, видимо, еще не предел структурного разнообразия соединений бора. Многие структурные



Схема

[4] В англоязычной литературе термином «электроноточные» (electron-precise) называют соединения, в которых число валентных электронов центрального атома равно числу образуемых им связей (например, CH_4). В отечественной литературе термин не употребляется, однако в данной книге для краткости он иногда используется. — *Прим. перев.*

закономерности и особенности его стереохимии разгаданы, однако необходимы дальнейшие исследования для выяснения путей реакций, в которых образуются соединения, и установления механизмов их изомеризации и взаимопревращений.

Литература

1 N.N. Greenwood, *Boron*, Pergamon Press, Oxford, 1975, 327 pp.; см. также Chap. 11 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1973.
2 V.I. Matkovich (ed.), *Boron and Refractory Borides*, Springer-Verlag, Berlin, 1977, 656 pp.
3 Gmelin, *Handbook of Inorganic Chemistry, Boron, Supplement Vol. 2: Elemental Boron. Boron Carbides*, 1981, 242 pp.
4 J.D. Kennedy, Chap. 8 in J. Mason (ed.), *Multinuclear NMR*, Plenum, New York, pp. 221–258 (1987). T.L. Venable, W.C. Hutton, R.N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 29–37 (1984). D. Reed, *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 109–116 (1993).
5 T. Lundström, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1383–1390 (1985).
6 G. Will, K.H. Kossobutzki, *J. Less-Common Metals*, **47**, 43–48 (1976).
7 T.M. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2270–2275 (1984).
8 P.G. Perkins, pp. 31–51 in ref. [2].
9 E.L. Muetterties (ed.), *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York, 1975, 532 pp.
10 A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1933, 250 pp.
11 N.N. Greenwood, Boron Hydride Clusters в H.W. Roesky (ed.) *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 49–105.
12 G.J. Leigh (ed.), *Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 1990* (The IUPAC «Red Book»), Blackwell, Oxford, 1990, Chap. 11, pp. 207–237.
13 W.N. Lipscomb, Chap. 2 in ref. 9, pp. 30-78. W.N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin, New York, 1963, 275 pp. W.N. Lipscomb, Nobel Prize Lecture, *Science*, **196**, 1047–1055 (1977).
14 H.C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts, *Proc. R. Soc.* A, **230**, 110–119 (1955); *ibid.* A, **224**, 336–347 (1954).
15 J.L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5036 (1964).
16 M.F. Hawthorne, A.R. Pittochelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5519 (and 5833–5834) (1959); *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3228–3229 (1960).
17 K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1–66 (1976).
18 R.W. Parry, M.K. Walter, in W.L. Jolly (ed.), *Preparative Inorganic Reactions*, **5**, 45–102 (1968).
19 M.A. Toft, J.B. Leach, F.L. Himpsl, S.G. Shore, *Inorg. Chem.*, **21**, 1952–1957 (1982).
20 J. Rathke, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.*, **13**, 3008–3011 (1974); J. Rathke, D.C. Moody, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.*, **13**, 3040–3042 (1974); J.C. Huffman, D.C. Moody, R. Schaeffer, *Inorg. Chem.*, **20**, 741–745 (1981).
21 E.W. Corcoran, L.G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7793–7800 (1984); **107**, 7446–7450 (1985); L.G. Sneddon, *Pure Appl. Chem.*, **59**, 837–846 (1987).
22 N.N. Greenwood, R. Greatrex, *Pure Appl. Chem.*, **59**, 857–868 (1987).
23 L.H. Long, Chap. 22 in *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 5, Supplement 2, Part 2, pp. 52–162, Longmans, London, 1981.
24 J.F. Stanton, W.N. Lipskomb, R.J. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5165–5173 (1989).
25 R. Greatrex, N.N. Greenwood, S.M. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8721–8722 (1989).
26 N.N. Greenwood, R. Greatrex, *Pure Appl. Chem.*, **59**, 857–868 (1987).
27 N.N. Greenwood, *Chem. Soc. Revs.*, **21**, 49–57 (1992).
28 T.P. Fehlner, Chap. 4 in ref. [9], pp. 175–196.
29 S.G. Shore, Chap. 3 in ref. [9], pp. 79–174.
30 H.C. Brown, *Organic Syntheses via boranes*, Wiley, New York, 1975, 283 pp., *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1972, 462pp.
31 D.J. Pasto, *Solution reactions of borane and substituted boranes*, Chap. 5 in ref. [7], pp. 197–222.
32 H.C. Brown, B. Singaram, *Pure Appl. Chem.*, **59**, 879–894 (1987); H.C. Brown, P.V. Ramachandran, *Pure Appl. Chem.*, **63**, 307–316 (1991) (и ссылки из этой статьи).
33 T.G. Hill, R.A. Godfroid, J.P. White, S.G. Shore, *Inorg. Chem.*, **30**, 2952–2954 (1991).
34 R. Wade, in R. Thompson (ed.), *Specialty Inorganic Chemistry*, Royal Soc. Chem., London, 1981, pp. 25–58; см. также *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., John Wiley, New York, 1992, Vol. 4, pp. 490–501.
35 B.D. James, M.G.H. Wallbridge, *Prog. Inorg. Chem.*, **11**, 99–231 (1970).
36 P.A. Wegner, Chap. 12 in ref. [9], pp. 431–480.
37 T.J. Marks, J.R. Kolb, *Chem. Rev.*, **77**, 263–293 (1977).
38 R.A. Ogg, J.D. Ray, *Disc. Faraday Soc.*, **19**, 239–246 (1955).
39 H.J. Deiseroth, O. Sommer, H. Binder, K. Wolfer, B. Frei, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **571**, 21–28 (1989).
40 M. Sironi, M. Raimondi, D.L. Cooper, J. Gerratt, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10617–10623 (1991).
41 D.F. Gaines, S.J. Hildebrandt, Chap. 3 in R.N. Grimes (ed.), *Metal Interactions with Boron Clusters*, Plenum Press, New York, 1982, pp. 119–143.
42 S.J. Hildebrandt, D.F. Gaines, J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, **17**, 790–794 (1978).
43 N.W. Alcock, H.M. Colquhoun, G. Haran, J.F. Sayer, M.G.H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 368–370 (1977); *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2243–2255 (1982).
44 N.N. Greenwood, I.M. Ward, *Chem. Soc. Revs.*, **3**, 231–271 (1974).
45 N.N. Greenwood, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 791–802 (1977).
46 N.N. Greenwood, J.D. Kennedy, W.S. McDonald, D. Reed, J. Staves, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 117–123 (1979).
47 N.S. Hosmane, J.R. Wermer, Zhu Hong, T.D. Getman, S.G. Shore, *Inorg. Chem.*, **26**, 3638–3639 (1987) (и ссылки из этой статьи).
48 N.N. Greenwood, C.G. Savory, R.N. Grimes, L.G. Sneddon, A. Davison, S.S. Wreford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 718 (1974).
49 V.R. Miller, R.N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5078–5080 (1973).
50 K.J. Haller, E.L. Andersen, T.P. Fehlner, *Inorg. Chem.*, **20**, 309–313 (1981).
51 N.N. Greenwood, J.D. Kennedy, Chap. 2 in R.N. Grimes (ed.), *Metal Interactions with Boron Clusters*, Plenum, New York, 1982, pp. 43–118.
52 J.D. Kennedy, *Prog. Inorg. Chem.*, **32**, 519–679 (1984); **34**, 211–434 (1986).
53 T.P. Fehlner (ed.), *Inorganometallic Chemistry*, Plenum, New York, 1992, 401 pp.
54 N.N. Greenwood, Chap 28 in G.B. Kauffman (ed.), *Coordination Chemistry: A Century of Progress*, A.C.S. Symposium Series No. 565 (1994), pp. 333–345.

55 A. Stock, *Berichte*, **50**, 170 (1917).
56 E.L. Meutterties, W.H. Knoth, *Polyhedral Boranes*, Marsel Dekker, New York, 1968, 197 pp.
57 R.L. Middaugh, Chap. 8 in ref. [9], pp. 273–300.
58 A.H. Soloway, F. Alam, R.F. Barth, N. Mafune, B. Bapat, D.M. Adams, in S. Hermanek (ed.), *Boron Chemistry: Proc. 6th Int. Meeting on Boron Chemistry*, World Scientific, Singapore, 1987, pp. 495–509.
59 H. Hatanaka, *Boron Neutron Capture Therapy for Tumors*, Nishimura, Niigata, Japan, 1986. R.G. Fairchild, V.P. Bond, A.D. Woodhead (eds.), *Clinical Aspects of Neutron Capture Therapy*, Plenum, New York, 1989, 370 pp.
60 M.F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.*, **63**, 327–334 (1991).
61 B.J. Allen, D.E. Moore, B.V. Harrington (eds.), *Progress in Neutron Capture Therapy for Cancer* (Proc. 4th Int. Conf.), Plenum, New York, 1992, 668 pp.
61a R.A. Watson-Clark, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **35**, 2963–2966 (1996).
62 B. Bonnetot, A. Tangi, M. Colombier, H. Mongeot, *Inorg. Chim. Acta*, **105**, L15–L16 (1985).
63 N.N. Greenwood, W.S. McDonald, T.R. Spalding, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1251–1252 (1980).
64 J.D. Kennedy, N.N. Greenwood, *Inorg. Chim. Acta*, **38**, 93–96 (1980).
65 T. Whelan, P. Brint, T.R. Spalding, W.S. McDonald, D.R. Lloyd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2469–2473 (1982).
66 W.H. Knoth, J.C. Sauer, H.C. Miller, E.L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 115–116 (1964).
67 W.H. Knoth, J.C. Sauer, J.H. Balhis, H.C. Miller, E.L. Meutterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4842–4850 (1967). См. также P. Brint, B. Sangchakr, M. McGrath, T.R. Spalding, R.J. Suffolk, *Inorg. Chem.*, **29**, 47–52 (1990) (и ссылки из этой статьи).
68 R.N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, 1970, 272 pp.
69 H. Beall, Chap. 9 in ref. [9], pp. 302–347. T. Onak, Chap. 10 in ref. [9], pp. 349–382.
70 R.E. Williams, Coordination number-pattern recognition theory of carborane structures, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 67–142 (1976). R.E. Williams, Chap. 2 in G.A. Olah, K. Wade, R.E. Williams (eds.), *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, 1991, pp. 11–93.
71 R.N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **26**, 55–117 (1983).
72 R. Wilczynski, L.G. Sneddon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 2857–2858 (1980).
73 R.L. Ernest, W. Quitana, R. Rosen, P.J. Carroll, L.G. Sneddon, *Organometallics*, **6**, 80–88 (1987).
74 Z. Janoušek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Polyhedron*, **4**, 1797–1798 (1985).
75 J.S. Beck, A.P. Kahn, L.G. Sneddon, *Organometallics*, **5**, 2552–2553 (1986).
76 B. Štíbr, T. Jelinek, Z. Janoušek, S. Heřmánek, E. Drdáková, Z. Plzák, J. Plešek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1106–1107 (1987). B. Štíbr, T. Jelínek, E. Drdáková, S. Heřmánek, J. Plešek, *Polyhedron*, **7**, 669–670 (1988).
77 M. G.L. Mirabelli, L.G. Sneddon, *Organometallics*, **5**, 1510–1511 (1986).
78 Z.J. Abdou, G. Abdou, T. Onak, S. Lee, *Inorg. Chem.*, **25**, 2678–2683 (1986).
79 S.-H. Wu, M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **111**, 5373–5384 (1989).
80 G.M. Edvenson, D.F. Gaines, *Inorg. Chem.*, **29**, 1210–1216 (1990).
81 D.A. Dixon, D.A. Kleir, T.A. Halgren, J.H. Hall, W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6226–6237 (1977).
82 V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 299–300 (1988) (и ссылки из этой статьи). См. также B. Wrackmeyer, G. Kehr, *Polyhedron*, **10**, 1497–1506 (1991).
83 G.E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **23**, 969–970 (1984).
84 R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 326–327 (1985).
85 R.N. Grimes, *Pure Appl. Chem.*, **39**, 455–474 (1974).
86 K.P. Callaham, M.F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.*, **39**, 475–495 (1974).
87 G.B. Dunks, M.F. Hawthorne, Chap. 11 in ref. [9], pp. 383–430.
88 K.P. Callaham, M.F. Hawthorne, *Adv. Organometallic Chem.*, **14**, 145–186 (1976).
89 R.N. Grimes, Chap. 2 в E. Becher, M. Tsutsui (eds.), *Organometallic Reactions and Syntheses*, **6**, 63–221 (1977).
90 D.M. Schubert, M.A. Bandman, W.S. Rees, C.B. Knobler, P. Lu, W. Nam, M.F. Hawthorne, *Organometallics*, **9**, 2046–2061 (1990) (и ссылки из этой статьи).
91 D.M. Schubert, W.S. Rees, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Organometallics*, **9**, 2938–2944 (1990) (и ссылки из этой статьи).
92 M.J. Manning, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4458–4459 (1988).
93 F. G.A. Stone, *J. Organometallic Chem.*, **100**, 257–271 (1975).
94 E.J. Ditzel, X. L.R. Fontaine, N.N. Greenwood, J.D. Kennedy, Z. Sisan, B. Štíbr, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1741–1743 (1990). См. также N.N. Greenwood, J.D. Kennedy, *Pure Appl. Chem.*, **63**, 317–326 (1991) (и ссылки из этой статьи).
95 J.S. Beck, L.G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3467–3472 (1988).
96 D. M.P. Mingos, M.I. Forsyth, A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 605–607 (1977). См. также G.K. Barker, M. Green, F. G.A. Stone, A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1186–1199 (1980); D. M.P. Mingos, A.J. Welch, *ibid*, 1674–1681.
97 H.M. Colquhoun, T.J. Greenhough, M.G.H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 737–738 (1977); см. также H.M. Colquhoun, T.J. Greenhough, M.G.H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1019–1020 (1976); *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 619–628 (1979); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 192–194 (1980); G.K. Barker, M. Green, F. G.A. Stone, A.J. Welch, W.C. Wolsey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 627–629 (1980), K. Nestor, B. Štíbr, T. Jelínek, J.D. Kennedy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1661–1663 (1993).
98 Некоторые ключевые ссылки можно найти в D.R. Armstrong, P.G. Perkins, *J. Am. Chem. Soc.* (A), 1218–1222 (1967); M.F. Lappert, M.R. Litzow, J.B. Pedley, P.N.K. Riley, A. Tweedale, *J. Chem. Soc.* (A), 3105–3110 (1968). Y.A. Buslaev, E.A. Kravchenko, L. Koldiz, *Coord. Chem. Rev.*, **82**, 9–231 (1987). V. Branchadell, A. Oliva, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4132–4136 (1991); *Theochem.*, **236**, 75–84 (1991).
99 T.D. Coyle, F.G.A. Stone, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1892–1893 (1960).
100 J.S. Hartman, J.M. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **21**, 147–177 (1978).
101 N.N. Greenwood, R.L. Martin, *Qt. Revs.*, **8**, 1–39 (1954).
102 V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum, New York, 1978, 279 pp.

103 A. Haalad, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 992–1007 (1989).
104 W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.*, **88**, 1405–1421 (1988).
105 E. Horm, M.R. Snow, E.R.T. Tiekink, *Aust. J. Chem.*, **40**, 761–765 (1987).
106 G. Olah (ed.), *Friedel–Crafts and Related Reactions*, Interscience, New York, 1963 (4 vols).
107 T. Davan, J.A. Morrison, *Inorg. Chem.*, **25**, 2366–2372 (1986).
108 E.H. Wong, R.M. Kabbani, *Inorg. Chem.*, **19**, 451–455 (1980). См. также E.H. Wong, *Inorg. Chem.*, **20**, 1300–1302 (1981); A.J. Markwell, A.J. Massey, P.J. Portal, *Polyhedron*, **1**, 134–135 (1982).
109 P.R. Lebreton, S. Urano, M. Shahbaz, S.L. Emery, J.A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3937–3946 (1986).
110 T. Davan, J.A. Morrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 250–251 (1981).
111 S.L. Emery, J.A. Morrison, *Inorg. Chem.*, **24**, 1612–1613 (1985).
112 *Supplement to «Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry»*, Vol. V, Boron: Part A, *«Boron-Oxygen Compounds»*, Longman, London, 1980, 825 pp. См. также J.R. Bowser, T.P. Fehlner, Chap. 1 in H.W. Roesky (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1989, 1–48.
113 J.M. Coddington, M.J. Taylor, *J. Coord. Chem.*, **20**, 27–38 (1989) (и ссылки из этой статьи, включая описание ее применения в конформационном анализе углеводов и использование для разделения и хроматографии).
114 A. Bousher, P. Brimblecombe, D. Midgley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 943–946 (1987).
115 G. Heller, *Topics in Current Chemistry*, No. 131 Springer-Verlag, Berlin, 1986, 39–98 (обзор структурных типов, 568 ссылок).
116 C.L. Christ, J.R. Clark, *Phys. Chem. Minerals*, **2**, 59–87 (1977). См. также J.B. Farmer, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **25**, 187–237 (1982).
117 C.D. Silva, D. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 227–229 (1991) (и основные ссылки из этой статьи).
118 I. Ander, Chap. 1.21 in A.R. Katritzky, C.W. Rees (eds.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1984, pp. 629–663.
119 R.T. Paine, C.K. Narula, *Chem. Rev.*, **90**, 73–91 (1990).
120 P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.*, **31**, 123–170 (1987).
121 P. Paetzold, *Pure Appl. Chem.*, **63**, 345–350 (1991).
122 H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1603–1622 (1988).
123 J. Evers, M. Münsterkötter, G. Oehlinger, K. Polborn, B. Sendlinger, *J. Less Common Metals*, **162**, L17–L22 (1990). Кристаллическую структуру $Sr_3(BN_2)_2$, [B–N 0,1358(6) нм, угол 180°] см. в H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 2652–2655 (1994).
124 H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 482–483 (1980).
125 T. Jelínek, J.D. Kennedy, B. Štíbr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 677–678 (1994) (и ссылки из этой статьи). L. Schneider, U. Englert, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1191–1193 (1994). H.-P. Hansen, U.E. Englert, P. Paetzold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 719–724 (1995).
126 D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, M. Motevalli, Z. Dao-Hong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 7–8 (1991).
127 M. Baudler, C. Block, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **569**, 7–15 (1989).
128 Z. Feng, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Inorg. Chem.*, **25**, 4615–4616 (1986).
129 H.H. Karsch, G. Hanika, B. Huber, K. Meidl, S. König, K. Krüger, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 373–375 (1989).
130 H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **555**, 79–84 (1987).
131 A.M. Arif, A.H. Cowley, M. Pakulski, J.M. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 889–890 (1986).
132 H. V.R. Dias, P.P. Power, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1270–1271 (1987); H. V. R. Dias, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 144–148 (1989).
133 G.L. Wood, E.N. Duesler, C.K. Narula, R.T. Paine, H. Nöth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 496–498 (1987).
134 W. Haubold, W. Keller, G. Sawitzki, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 925–926 (1988).
135 L.J. Todd, Chap. 4 в R.N. Grimes (ed.), *Metal Interactions with Boron Clusters*, Plenum, New York, 1982, pp. 145–171.
136 H. Diercks, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **16**, 313 (1977).
137 I.R. Beattie, P.J. Jones, D.J. Wild, T.R. Gilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 267–269 (1987).
138 B. Krebs, H.U. Hürter, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 481–482 (1980).
139 M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **589**, 115–121 (1990).
140 C. Püttmann, F. Hiltmann, W. Hamann, C. Brendel, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 109–116 (1993).
141 F. Hiltmann, P. zum Hebel, A. Hammerschmidt, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 293–302 (1993). О других новых анионах B/S/Se от группы Б. Кребса см. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1898–1904 (1994); **621**, 424–430, 1322–1329 and 1330–1337 (1995).
142 J.R. Bowser, T.P. Fehlner, in H.W. Roesky (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 1–48.
143 T. Jelinek, J.D. Kennedy, B. Štíbr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1415–1416 (1994).
144 S.O. Kang, L.G. Sneddon, Chap. 8 in G.A. Olan, K. Wade, R.E. Williams (eds.), *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, 1991, pp. 195–213.
145 G.D. Friesen, T.P. Hanusa, L.J. Todd, *Inorg. Synth.*, **29**, 103–107 (1992).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											**13 Al**	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	**31 Ga**	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	**49 In**	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	**81 Tl**	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

7 Алюминий, галлий, индий и таллий

7.1. Введение

Слово «алюминий» происходит от названия квасцов (*alum*) — двойного сульфата $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, который в Древней Греции и Риме использовался в медицине как вяжущее средство (по-латыни *alumen* — горькая соль). Гемфри Дэви не смог выделить металл, но предложил название *alumium*, а затем *aluminum*. Оно вскоре было превращено в *aluminium* и в этом виде используется по всему миру, кроме Северной Америки, где по решению Американского химического общества (1925 г.) в публикациях используют «aluminum». Загрязненный металл был впервые выделен датским ученым X. Эрстедом с помощью реакции разбавленной амальгамы калия с $AlCl_3$. Метод был усовершенствован в 1827 г. Ф. Вёлером, который использовал металлический калий, а первый успешный заводской процесс был разработан А. Сент-Клэр Девилем в 1854 г. с применением натрия. В том же году он и независимо он него Р. Бунзен получили металлический алюминий электролизом расплавленного $NaAlCl_4$. В то время металл был настолько драгоценным, что он был выставлен рядом с сокровищами из королевской казны на Парижской выставке в 1855 г., а император Луи Наполеон III использовал приборы из алюминия на государственных приемах. Тысячекратное падение цены на алюминий в конце столетия (табл. 7.1) было обусловлено, во-первых, появлением дешевой электроэнергии после изобретения В. фон Сименсом динамо-машины, во-вторых, внедрением электролиза оксида алюминия, растворенного в криолите (Na_3AlF_6), независимо П. Эру во Франции и Ч. Холлом в США. Им обоим в то время было по 22 года. Мировое производство быстро росло, и в 1893 г. впервые превысило 1 тыс. т в год.

Галлий был предсказан как эка-алюминий Д.И. Менделеевым в 1870 г., а открыт П. Лекоком де Буабодраном в 1875 г. с помощью спектроскопа. Де Буабодран руководствовался в это время своей собственной независимой теорией и искал недостающий элемент в течение нескольких лет. Первые его признаки были связаны с наблюдением двух новых фиолетовых линий в спектре испускания образца, осажденного на цинке, а через месяц ученый выделил 1 г металла из нескольких сотен килограммов сырой цинковой руды (сфалерита). Элемент был назван в честь Франции (по-латыни *Gallia*). Удивительное сходство его физических и химических свойств с предсказанными Менделеевым (табл. 7.2) послужило общему признанию Периодического закона (с. 28). Действительно, когда де Буабодран сначала указал значение

Таблица 7.1. Цены на металлический алюминий (в долларах за кг)

1852	1854	1855	1856	1857	1858	1886	
1200	600	250	75	60	25	17	
→ Внедрение процесса А. Сент-Клэр Девиля с использованием $Na/AlCl_3$							
1888	1890	1895	1900	1950	1965	1980	1989
11,5	5,0	1,15	0,73	0,40	0,54	1,53	1,94
→ Внедрение электролитического метода Эру—Холла				↑ минимум			

Таблица 7.2. Сравнение свойств эка-алюминия и галлия

Предсказания Менделеева (1871 г.) для эка-алюминия (М)		Свойства галлия (открыт в 1875 г.) по данным 1993 г.	
Атомная масса	~68	Атомная масса	69,723
Плотность, $г \cdot см^{-3}$	5,9	Плотность, $г \cdot см^{-3}$	5,904
Т. пл.	низкая	Т. пл., °С	29,767
Нелетучий		Давление пара	10^{-3} мм рт. ст. при 1000 °С
Валентность	3	Валентность	3
М, вероятно, будет открыт спектроскопическим анализом		Ga был открыт с помощью спектроскопии	
М должен давать оксид M_2O_3 (d = 5,5 г·см−3), растворимый в кислотах с образованием MX_3		Ga имеет оксид Ga_2O_3 (d = 5,88 $г \cdot см^{-3}$), растворимый в кислотах с образованием солей GaX_3	
М должен медленно растворяться в кислотах и щелочах и быть устойчивым на воздухе		Металлический Ga растворяется медленно в кислотах и щелочах и устойчив на воздухе	
$M(OH)_3$ должен растворяться и в кислотах, и в щелочах		$Ga(OH)_3$ растворяется и в кислотах, и в щелочах	
Соли М должны быть склонны к образованию основных солей; сульфат будет образовывать квасцы, M_2S_3 должен осаждаться под действием M_2S или $(NH_4)_2S$; безводный MCl_3 будет более летуч, чем $ZnCl_2$		Соли Ga легко гидролизуются с образованием основных солей; известны квасцы; Ga_2S_3 можно осадить при определенных условиях действием H_2S или $(NH_4)_2S$; безводный $GaCl_3$ более летуч, чем $ZnCl_2$	

плотности галлия 4,7 $г \cdot см^{-3}$, а не 5,9 $г \cdot см^{-3}$, как было предсказано, Менделеев написал ему, предложив уточнить это число (правильное значение — 5,904 $г \cdot см^{-3}$).

Индий и таллий также были открыты с помощью спектроскопа, что отражено в их названиях. Индий был впервые идентифицирован в 1863 г. Ф. Рейхом и И. Рихтером и назван по яркой синей линии в его спектре испускания (по-латыни *indicum*). Таллий был открыт независимо У. Круксом и К. Лями годом ранее (1861/1862 г.) и назван по характерной ярко-зеленой линии в спектре испускания (греческое θαλλος, «таллос» означает растущий побег или ветвь).

7.2. Элементы

7.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Алюминий — наиболее распространенный металл в земной коре (8,3% по массе). Он уступает по распространенности только кислороду (45,5%) и кремнию (25,7%) и превосходит железо (6,2%) и кальций (4,6%). Алюминий — основной компонент многих вулканических минералов, включая полевые шпаты и слюды. Они, в свою очередь, в умеренном климате подвергаются выветриванию, образуя глинистые минералы, такие как каолинит $[Al_2(OH)_4Si_2O_5]$, монтмориллонит и вермикулит (с. 329). Алюминий также входит в состав многих хорошо известных, хотя и более редких минералов: криолит Na_3AlF_6, шпинель $MgAl_2O_4$, гранат $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, берилл $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ и бирюза $Al_2(OH)_3PO_4H_2O/Cu$. Корунд Al_2O_3 — одно из наиболее твердых известных веществ, поэтому он используется как абразив. Многие драгоценные камни представляют собой формы Al_2O_3, содержащие примеси; в их число входит рубин (примесь хрома), сапфир (примесь кобальта), восточный изумруд и т.д. Для промышленности наиболее важен минерал боксит $AlO_x(OH)_{3-2x}$ $(0 < x < 1)$. Он распространен в широком поясе в тропических и субтропических районах, где он образовался в результате выщелачивания диоксида кремния и различных металлов из алюмосиликатов (см. дополнение 7.1).

Галлий, индий и таллий распространены значительно меньше, чем алюминий, и обычно присутствуют в низких концентрациях в сульфидных минералах, а не в оксидах, хотя галлий встречается вместе с алюминием в боксите. Галлий ($1{,}9 \cdot 10^{-3}$%) по распространенности близок к азоту, ниобию, литию и свинцу. Его содержание в земной коре в два раза выше, чем бора ($9 \cdot 10^{-4}$%), однако добывать его намного труднее из-за отсутствия галлиевых руд. В наибольшей концентрации (0,1–1%) галлий содержится в редком минерале германите (сложном сульфиде цинка, меди, германия и мышьяка). Концентрации в сфалерите (ZnS), боксите или угле в сотни раз меньше. Галлий всегда встречается вместе с цинком или германием, своими соседями по периодической таблице, или с алюминием, с которым он находится в одной группе. Первоначально его добывали из колошниковой

Дополнение 7.1. Боксит

Смешанный гидроксид-оксид алюминия (минерал боксит) был открыт П. Бертье в 1821 г. около Ле-Бо в Провансе. В странах умеренного климата (Европейское Средиземноморье) он существует преимущественно в виде «моногидрата» AlOOH (бемит и диаспор), а в тропиках он обычно ближе к «тригидрату» $Al(OH)_3$ (гиббсит и гидраргиллит). Так как AlOOH менее растворим в водных растворах NaOH, чем $Al(OH)_3$, это имеет важное значение для процесса экстракции в производстве алюминия (см. разд. 7.2.2). Типичный боксит, используемый в промышленности, содержит 40–60% Al_2O_3, 12–30% связанной H_2O, 1–15% свободного и связанного SiO_2, 7–30% Fe_2O_3, 3–4% TiO_2, а также 0,05–0,2% фтора, P_2O_5, V_2O_5 и т.д.

Мировое производство в 1989 г. составило более 101 млн т и продолжает возрастать. Запасы боксита огромны и составляют около $22 \cdot 10^9$ т (в Гвинее 5,6, в Австралии 4,4, в Бразилии 2,8, на Ямайке 2,0, в Индии 1,0, в США 0,098 Гт). Австралия — крупнейший производитель оксида алюминия (36,6%), затем идут Гвинея (16,6%), Бразилия (8,7%), Ямайка (8,2%), бывший Советский Союз (4,6%), Индия (3,9%) и т.д. Боксит легко добывать открытым способом, так как он обычно образует широкие слои толщиной 3–10 м с очень тонким верхним слоем почвы или другой покрывающей породы. Помимо основного использования (более 80%) для получения алюминия, боксит применяется для производства тугоплавких материалов, обогащенных алюминием цементов и соединений алюминия. В меньших количествах он используется как осушитель и катализатор в нефтехимической промышленности.

пыли, образующейся при обжиге сульфидов или сжигании угля (до 1,5% галлия), однако сейчас его получают в качестве побочного продукта в алюминиевой промышленности. Поскольку боксит содержит 0,003–0,01% галлия, полная переработка должна давать более 1000 т в год. Однако современное потребление (хотя и быстро растущее) составляет немногим более 1% от этого количества, что соответствует производству порядка 50 т в год (1986 г.). Для сравнения, в течение 90 лет со дня открытия (1875–1965 гг.) было получено всего 5 т металлического галлия.

Индий ($2,4 \cdot 10^{-5}$%) близок по распространенности к сурьме и кадмию, а таллий ($7 \cdot 10^{-5}$%) — к тулию и несколько менее распространен, чем молибден, вольфрам и тербий ($1,2 \cdot 10^{-4}$). Оба элемента относятся к халькофилам (т. 2, с. 7). Индий обычно встречается вместе с близким по размерам атома цинком в его сульфидных минералах, а более крупные атомы таллия замещают свинец в галените PbS. Таллий(I) имеет такой же радиус атома, как и Rb^I, и концентрируется вместе с этим элементом в поздних магматических минералах калия, таких как полевые шпаты и слюды.

В настоящее время индий добывают в промышленных масштабах из колошниковой пыли, образующейся при обжиге свинцовых и цинковых сульфидных руд. Он может извлекаться при обжиге железных и медных сульфидных руд. До 1925 г. во всем мире был получен только 1 г этого элемента, а теперь его производство превышает 80 млн г (т.е. 80 т) в год.

Таллий тоже получают из колошниковой пыли при обжиге в производстве H_2SO_4 и выплавке цинка и свинца из руд. Процесс извлечения очень сложен, так как сопровождается одновременным получением кадмия. В промышленности таллий почти не используется. Его мировое производство в 1983 г. оценивалось в 5–15 т в год.

7.2.2. Получение и использование металлов [1]

Огромная разница в масштабах производства металлического алюминия и других элементов группы очевидна из предыдущего раздела. Громадный рост промышленности алюминия по сравнению с другими цветными металлами показан в табл. 7.3. По объему производства алюминий уступает лишь чугуну и стали (т. 2, с. 402).

Производство алюминия включает две стадии: а) добычу, очистку и дегидратацию боксита, б) электролиз Al_2O_3, растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6. В настоящее время боксит почти всегда перерабатывают по способу Байера. Он включает растворение в водном NaOH, отделение нерастворимых примесей (красная грязь), частичное осаждение тригидрата и прокаливание при 1200 °C. Боксит, состав которого близок к «моногидрату» AlOOH, требует более высокой концентрации NaOH (200–300 г · $л^{-1}$), а также более высокой температуры и давления (200–250 °C, 35 атм), чем боксит состава $Al(OH)_3$ (100–150 г · $л^{-1}$ NaOH, 120–140 °C). Электролиз проводят при 940–980 °C

Таблица 7.3. Мировое производство некоторых цветных металлов (млн т в год)

Металл	1900	1950	1970	1980	1988
Al	0,0057	1,52	9,78	16,04	17,30
Cu	0,50	2,79	6,38	6,08	5,96
Zn	0,48	1,96	5,10	6,15	7,22
Pb	0,88	1,75	4,00	5,40	3,37

в покрытой углеродом стальной ванне (катод) с углеродными анодами. Первоначально Al_2O_3 растворяли в расплавленном криолите (процесс Эру–Холла), но криолит — довольно редкий минерал; его добыча в шахтах Гренландии составляет лишь около 30 тыс. т в год, что совершенно недостаточно для мировых нужд. Поэтому производят синтетический криолит в плакированных свинцовых емкостях реакцией HF с алюминатом натрия (из процесса Байера):

$$6HF + 3NaAlO_2 \longrightarrow Na_3AlF_6 + 3H_2O + Al_2O_3$$

После того как процесс выплавки начался, больше криолита не требуется, так как он образуется в восстановительной ячейке при нейтрализации Na_2O, попадающего в ячейку как примесь к оксиду алюминия, действием AlF_3:

$$4AlF_3 + 3Na_2O \longrightarrow 2Na_3AlF_6 + Al_2O_3$$

Таким образом, для проведения процесса требуется не криолит, а AlF_3; его получают в кипящем слое из газообразного HF и активного оксида алюминия (полученного частичным прокаливанием гидроксида алюминия в процессе Байера). Типичный состав электролита: 80–85% Na_3AlF_6, 5–7% CaF_2, 5–7% AlF_3, 2–8% (периодически добавляется) Al_2O_3. О благоприятном действии Li_2CO_3 см. с. 76. Детали механизма электролиза до сих пор окончательно не ясны. Обычно процесс проводят при следующих условиях: сила тока до 10^5 А, рабочее напряжение 4,5 В, плотность тока 0,7 А · см$^{-2}$. Для производства одной тонны металлического алюминия нужно 1,89 т Al_2O_3, ~0,45 т углеродного анодного материала, 0,07 т Na_3AlF_6 и около 15 тыс. кВт · ч электрической энергии. Следовательно, основное коммерческое условие — наличие дешевой электроэнергии. Годовое мировое производство в 1988 г. превысило 17 млн т. Главные производители: США (23%), Китай (21%), бывший Советский Союз (14%), Канада (9%), Австралия (7%), Бразилия, Норвегия и Чехословакия (по 5%). В добавок к первичному производству вторичная переработка использованных сплавов, вероятно, дает к общему потреблению алюминия еще 3–4 млн т в год.

Некоторые области применения алюминия и его сплавов обсуждаются в дополнении 7.2. Из приведенных данных видно, что многие механические свойства чистого алюминия существенно улучшаются при сплавлении с Cu, Mn, Si, Mg или Zn (табл. А). Сплав с медью особенно важен, так как на его примере были выяснены тонкие особенности процесса твердофазной диффузии при нагревании. При комнатной температуре алюминий растворяет только ~0,1% меди, что мало влияет на его свойства. Растворимость увеличивается до максимального значения 5,65% при 548 °С. При быстром охлаждении сплава до температуры ниже 65 °С образуется метастабильный твердый раствор, представляющий собой мягкий, хорошо поддающийся обработке материал. Последующая выдержка изделия определенной формы при 100–150 °С в течение нескольких минут закаливает сплав благодаря образованию зон Гинье–Престона. Эти зоны, открытые независимо А. Гинье (Франция) и Г. Престоном (Англия), представляют собой мельчайшие диски материала с бóльшим содержанием меди, чем в матрице. Они имеют толщину около четырех атомов и ширину около 100 атомов и когерентно связаны с решеткой «хозяина» в двух направлениях вдоль плоскости (100), но не связаны в третьем. Когерентное натяжение, которое возникает в решетке, служит основой закаливания сплава. Помимо большой технологической важности, это явление имеет особенное значение как первый найденный пример однофазной системы, которая тем не менее закономерно меняет состав на своем протяжении.

Металлический галлий образуется как побочный продукт при производстве алюминия. Процесс Байера получения оксида алюминия из боксита постепенно обогащает щелочные растворы от первоначального соотношения Ga : Al около 1 : 5000 до примерно 1 : 300. Электролиз этих экстрактов на ртутном электроде приводит к дальнейшему концентрированию, а затем раствор галлата натрия подвергают электролизу до металлического галлия с использованием катода из нержавеющей стали. Особо чистый галлий для использования в полупроводниковой технике получают путем дальнейшей химической обработки кислотами и кислородом при высокой температуре с последующей кристаллизацией и зонной плавкой. Галлий имеет красивый серебристо-голубой цвет. Он смачивает стекло, фарфор и большинство других поверхностей (кроме кварца, графита и тефлона) и образует блестящее зеркало при нанесении на стекло. Его основное применение — полупроводниковая техника (с. 244). Например, GaAs (изоэлектронный германию) может превращать электричество непосредственно в когерентное излучение (лазерные диоды) и используется в электролюминесцентных светоиспускающих диодах (LED). Он также используется для легирования других полупроводников и в твердотельных устройствах, таких как транзисторы. Соединение $MgGa_2O_4$, активированное двухвалентными примесями типа Mn^{2+}, используется в активируемых в ультрафиолетовом

Дополнение 7.2. Применение металлического алюминия и его сплавов

Чистый алюминий — серебристо-белый металл, обладающий многими ценными свойствами. Он легкий, нетоксичный, красивый на вид, его можно отполировать до зеркального блеска. Он обладает высокой тепло- и электропроводностью, отличной коррозионной стойкостью; он не намагничивается, не искрит и занимает второе место после золота по ковкости и шестое место по пластичности. Многие его сплавы имеют высокую механическую прочность и прочность на разрыв. Алюминий и его сплавы можно отливать, прокатывать, прессовать, ковать, вытягивать и подвергать механической обработке. Из них легко получаются трубы различного диаметра, пруток, проволока, пластины, листы или фольга.

Алюминий устойчив к коррозии не из-за своего положения в ряду электрохимических напряжений металлов, а из-за быстрого образования прочной инертной оксидной пленки. Контакт с графитом, Fe, Ni, Cu, Ag или Pb приводит к исчезновению коррозионной стойкости. Влияние контакта со сталью, цинком или кадмием зависит от pH и условий хранения. Защита усиливается при анодировании металла. Этот процесс состоит в погружении в 15–20%-ный раствор H_2SO_4 и подключении к положительному полюсу, что приводит к покрытию металла оксидом алюминия:

$$2Al + 3O^{2-} - 6e^- \longrightarrow Al_2O_3$$

Слой толщиной 10–20 мкм обеспечивает отличную защиту в интервале pH 4,5–8,7, что позволяет использовать металл для наружных архитектурных работ. Более толстые слои (50–100 мкм) устойчивы также к истиранию. Слой может быть окрашен посредством помещения в ванну подходящего органического или неорганического соединения. Использование фоточувствительных материалов позволяет делать фотографические изображения. Декоративная гравировка с использованием растворов нитрата или NH_4HF_2 придает металлу тонкую шелковистую текстуру.

Таблица А. Некоторые сплавы алюминия

Серия 1000	Промышленный чистый алюминий (менее 1% других элементов). Хорошие свойства, кроме ограниченной механической прочности. Используется в химическом оборудовании, рефлекторах, теплообменниках, строительстве и декоративной отделке.
Серия 2000	Сплавы с медью (~5%). Отличная прочность и обрабатываемость, ограниченная устойчивость к коррозии. Используются для изделий, требующих высокого отношения прочности к весу, например пластин траков для трейлеров, конструкционных частей самолетов.
Серия 3000	Сплавы с марганцем (~1,2%). Средняя прочность, хорошая обрабатываемость. Используются для кухонной посуды, теплообменников, емкостей для хранения (танков), навесов, мебели, дорожных знаков, крыш, боковых панелей и т.д.
Серия 4000	Сплавы с кремнием (не более 12%). Низкие температуры плавления и низкие коэффициенты расширения. Используются для литья и как наполнитель при пайке и сварке, легко анодируются до приятных серых оттенков.
Серия 5000	Сплавы с магнием (0,3–5%). Хорошая прочность и свариваемость в сочетании с отличной устойчивостью к коррозии в морской атмосфере. Используются для орнаментальной и декоративной отделки, уличных светильников, кораблей, лодок, криогенных сосудов, лафетов и частей подъемных кранов.
Серия 6000	Сплавы с магнием и кремнием. Хорошая формуемость и высокая устойчивость к коррозии. Используются в строительстве, транспортном оборудовании, мостах, оградах и сварных конструкциях.
Серия 7000	Сплавы с цинком (3–8%) и магнием. При нагревании и выдержке имеют очень высокую прочность. Используются в основном в конструкциях самолетов, переносном оборудовании и оборудовании, требующем высокого отношения прочности к весу.

Многие области применения, перечисленные в табл. А, можно наблюдать ежедневно. Кроме того, следует отметить, что электропроводность чистого алюминия составляет 63,5% от электропроводности равного *объема* чистой меди. При учете плотности алюминия, его проводимость в 2,1 раза выше, чем у меди (при равной массе). Это свойство в сочетании с коррозионной стойкостью и легкой обрабатываемостью делает его идеальным металлом для линий электропередач. И действительно более 90% проводов всех линий электропередач в США изготовлены из алюминия.

В настоящее время алюминий широко используется в строительной и аэрокосмической промышленности во всем мире. В США главный потребитель алюминия и его сплавов не строительная промышленность, а производство упаковки. Например, 95% пива и напитков упаковано в состоящие из двух частей банки, сочетающие сплав алюминия с марганцем на боковой поверхности и сплав алюминия с магнием на торцах. Алюминий широко применяется в упаковке продуктов, аэрозольных баллончиках, складных тубах для туалетных принадлежностей и фармацевтических изделий и в виде фольги (обычно толщиной 0,18 мм).

свете порошках как ярко-зеленый люминофор. Другое очень важное применение — увеличение чувствительности различных полос, используемых для спектроскопического анализа урана. В меньшей степени он используется в высокотемпературных жидких затворах, в виде манометрической жидкости и теплоносителя, а также в низкотемпературных припоях.

Индий, как и галлий, обычно получают электролизом после первичного концентрирования в

процессах получения других элементов (Pb/Zn). Это мягкий серебристый металл с ярким блеском. Подобно олову, он производит высокий «крик» при изгибе. Раньше его часто использовали для защиты подшипников от износа и коррозии, но в последние годы область применения изменилась, и теперь его в основном используют в низкоплавких сплавах и электронных устройствах. Так, в плавких защитных устройствах, регуляторах нагрева и разбрызгивателях (спринклерах) применяются сплавы индия с висмутом, кадмием, свинцом и оловом (т. пл. 50–100 °С), а припои с высоким содержанием индия используются для герметизации соединений металлов с неметаллами в вакуумной технике. Индий имеет особое значение для изготовления p–n–p-переходов в транзисторах из германия (с. 348) и пайки полупроводниковых стержней при низкой температуре. Мягкость металла сводит к минимуму напряжение в германии при последующем охлаждении. Так называемые III–V-полупроводники, такие как InAs и InSb, используются в низкотемпературных транзисторах, термисторах и оптических устройствах (фотопроводниках), а InP — в высокотемпературных транзисторах. Еще одна небольшая область применения, связанная с большим поперечным сечением захвата нейтронов для индия, — в качестве компонента регулирующих стержней для некоторых типов ядерных реакторов.

Технически чистый таллий очищают от других элементов, содержащихся в колошниковой пыли (Ni; Zn, Cd; In; Ge, Pb; As; Se, Te), растворением в теплой разбавленной кислоте с последующим осаждением нерастворимого $PbSO_4$ и добавлением HCl для осаждения TlCl. Дальнейшая очистка достигается электролизом Tl_2SO_4 в разбавленной H_2SO_4 с использованием коротких электродов из платиновой проволоки с последующим плавлением выделившегося металлического таллия при 350–400 °С в атмосфере H_2. Как сам таллий, так и его соединения очень ядовиты. Они опасны при контакте с кожей, попадании с пищей или вдыхании. Максимально допустимая концентрация растворимых соединений таллия в воздухе составляет 0,1 $мг \cdot м^{-3}$. В связи с этим необходимо отметить положение таллия в периодической системе между двумя другими ядовитыми тяжелыми металлами — ртутью и свинцом. Раньше Tl_2SO_4 широко использовали для уничтожения грызунов и муравьев, однако он не имеет запаха и вкуса и сейчас запрещен во многих странах как слишком опасный для широкого использования. Было много предложений по использованию соединений таллия в промышленности, однако ни одно не получило дальнейшего развития. Некоторые специальные области применения относятся к инфракрасным технологиям, поскольку TlBr и TlI прозрачны для длинноволнового излучения; возможно их использование в фоточувствительных диодах и инфракрасных детекторах. На очень высокой плотности водных растворов формиата и малоната таллия основано их применение для разделения небольших количеств минералов и определения их плотности. Насыщенный раствор, содержащий примерно равные массы этих солей (жидкость Клеричи), имеет плотность 4,324 $г \cdot см^{-3}$ при 20 °С. Меньшие плотности можно получить при разбавлении.

7.2.3. Атомные и физические свойства

Атомные свойства элементов 13-й группы (включая бор) представлены в табл. 7.4. Все они имеют нечетные атомные номера и сравнительно малое число стабильных изотопов. Различия в точности атомных весов уже обсуждались (с. 24). Электронная конфигурация последних уровней во всех случаях ns^2np^1, однако строение внутренних уровней существенно различается. Для бора и алюминия оно отвечает электронной оболочке предшествующего благородного газа, для галлия и индия — благородного газа плюс d^{10}, а для таллия — благородного газа плюс $4f^{14}5d^{10}$. Эти различия оказывают существенное влияние на закономерности в изменениях химических свойств в группе, а также отражаются в энергиях ионизации. Так, из рис. 7.1 следует, что ожидаемое уменьшение энергии ионизации при переходе от бора к алюминию не сопровождается дальнейшим уменьшением при переходе к галлию, что является результатом *d*-сжатия атомов и повышения эффективного ядерного заряда для этого элемента, поскольку десять дополнительных *d*-электронов не полностью экранируют десять дополнительных единиц положительного заряда ядра. Подобным образом уменьшение энергии ионизации при переходе от галлия к индию сопровождается ее увеличением при переходе к таллию, в чем проявляется влияние лантанидного сжатия. Следует отметить, что подобные нарушения монотонности не наблюдаются в 3-й группе, включающей скандий, иттрий и лантан. Для них характерно постепенное уменьшение энергии ионизации по сравнению с бором и алюминием, так как все пять элементов имеют один и тот же тип конфигурации предпоследнего уровня (как у благородного газа). Этим обусловлены различия в химии элементов двух данных групп.

Таблица 7.4. Атомные свойства элементов 13-й группы

Свойство		B	Al	Ga	In	Tl
Атомный номер		5	13	31	49	81
Число природных изотопов		2	1	2	2	2
Атомная масса		10,811 (7)	26,981538 (2)	69,723 (1)	114,818 (3)	204,3833 (2)
Электронная конфигурация		$[He]2s^22p^1$	$[Ne]3s^23p^1$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6p^1$
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$	I	800,6	577,5	578,8	558,3	589,4
	II	2427,1	1816,7	1979,3	1820,6	1971,0
	III	3659,7	2744,8	2963	2704	2878
Металлический радиус, нм		(0,080–0,090)	0,143	0,135 (см. текст)	0,167	0,170
Ионный радиус (КЧ 6), нм	III	0,027[а)]	0,0535	0,0620	0,0800	0,0885
	I	–	–	0,120	0,140	0,150

а) Формальный «ионный» радиус для B^{III}.

Бор в виде простого вещества — это тугоплавкий, неметаллический изолятор с ковалентными связями, с высокой твердостью, существенно отличающийся по физическим свойствам от алюминия, галлия, индия и таллия, которые представляют собой легкоплавкие, довольно мягкие металлы с низким электрическим сопротивлением (табл. 7.5). Теплоты плавления и испарения металлов также намного ниже, чем у бора, и уменьшаются с увеличением атомного номера. По всем этим свойствам данные металлы напоминают соседние металлы Zn, Cd, Hg; Sn, Pb и т.д. По-видимому, в

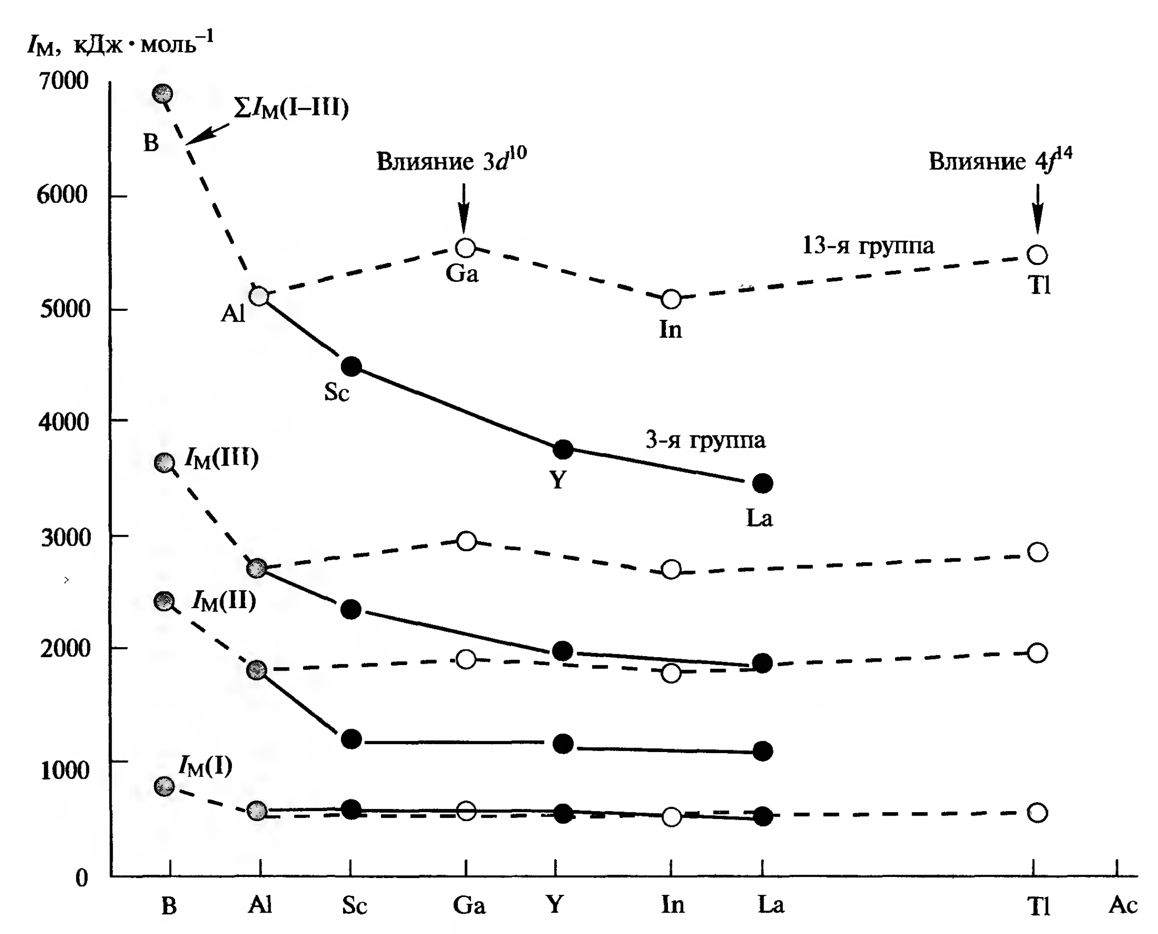


Рис. 7.1. Изменение последовательных энергий ионизации I_M(I), I_M(II) и I_M(III) и их суммы Σ для элементов 3-й и 13-й групп

Таблица 7.5. Физические свойства простых веществ элементов 13-й группы

Свойство	B	Al	Ga	In	Tl
Т. пл., °С	2092	660,45	29,767	156,63	303,5
Т. кип., °С	4002	2520	2205	2073	1473
Плотность (20 °С), $г \cdot см^{-3}$	2,35	2,699	5,904	7,31	11,85
Твердость (по шкале Мооса)	11	2,75	1,5	1,2	1,2–1,3
$\Delta H_{пл}$, $кДж \cdot моль^{-1}$	50,2	10,71	5,56	3,28	4,21
$\Delta H_{исп}$, $кДж \cdot моль^{-1}$	480	294	254	232	166
$\Delta H_{обр}$ (одноатомный газ), $кДж \cdot моль^{-1}$	560	329,7	286,2	243	182,2
Электрическое сопротивление (20 °С), мкОм · см	$6{,}7 \cdot 10^{11}$	2,655	~27[а)]	8,37	18
E° ($M^{3+} + 3e^- \rightarrow$ M(тв)), В	−0,890[б)]	−1,676	−0,529	−0,338	+1,26[в)]
E° ($M^+ + e^- \rightarrow$ M(тв)), В	–	0,55	−0,79 кисл. 1,39 щелочн.	−0,18	−0,336
Электроотрицательность	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8

[а)] Сопротивление металлического галлия анизотропно; значения вдоль трех направлений ромбической ячейки: вдоль *a* 17,5; вдоль *b* 8,20; вдоль *c* 55,3 мкОм · см. Сопротивление жидкого галлия при 30 °С равно 25,8 мкОм · см.
[б)] E° для реакции $B(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = $ B(тв) + $3H_2O$.
[в)] Приведено наблюдаемое значение $E^\circ(Tl^{3+}/Tl^+)$, отсюда рассчитанное значение E°(Tl^{3+}/Tl(тв)) равно +0,73 В.

этих случаях свойства определяются сравнительно малым числом электронов, которые могут участвовать в образовании металлической связи. Можно считать это проявлением «эффекта инертной пары» (см. с. 218). Межатомные расстояния в простых веществах этих элементов также несколько больше, чем можно ожидать из общих закономерностей.

Алюминий имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку, типичную для многих металлов. Каждый атом алюминия окружен 12 ближайшими соседями на расстоянии 0,286 нм. Таллий также имеет типичную металлическую решетку (гексагональную плотнейшую упаковку) с 12 ближайшими соседями на расстоянии 0,340 нм. Индий обладает необычной структурой с некоторым искажением по сравнению с правильной плотнейшей упаковкой. Структура является гранецентрированной тетрагональной. Каждый атом индия имеет четырех соседей на расстоянии 0,324 нм и восемь — на несколько большем расстоянии 0,336 нм. Галлий кристаллизуется в уникальной ромбической (псевдотетрагональной) структуре, в которой каждый атом галлия имеет одного ближайшего соседа на расстоянии 0,244 нм и шесть более удаленных соседей (по два на расстояниях 0,270, 0,273 и 0,279 нм). Структура очень похожа на структуру иода. Появление псевдомолекул Ga_2 может быть следствием частичных парных взаимодействий соседних атомов за счет единственных *p*-электронов за пределами конфигурации $[Ar]3d^{10}4s^2$, завершающей первый ряд переходных элементов. В этом смысле его можно сравнить со ртутью, которая также имеет очень низкую температуру плавления и псевдо-конфигурацию благородного газа $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ (сразу за лантанидами). Отметим, что межатомные расстояния в металлическом галлии короче, чем в алюминии, что вновь подтверждает наличие *d*-сжатия. Галлий также отличается тем, что при плавлении он уменьшается в объеме. Объем жидкой фазы на 3,4% меньше, чем твердой. Это явление известно и для следующего элемента в периодической системе — германия, а также сурьмы и висмута (помимо широко известного примера воды). Во всех случаях происходит разрушение структуры твердого вещества, приводящее к более эффективной упаковке атомов в жидком состоянии.

Стандартные электродные потенциалы для тяжелых элементов 13-й группы отражают уменьшение устойчивости частиц со степенью окисления +3 в водном растворе и склонность (особенно в случае таллия) к образованию соединений в степени окисления +1 (с. 217). Закономерное увеличение электроположительности вниз по группе, отмеченное для 1-й и 2-й групп, в 13-й группе не наблюдается, однако обнаруживается в 3-й группе (рис. 7.2). В отличие от постепенного уменьшения электроотрицательности в ряду B > Al > Sc > Y > La > Ac, в 13-й группе наблюдается постепенное *увеличение* электроотрицательности от алюминия к таллию.

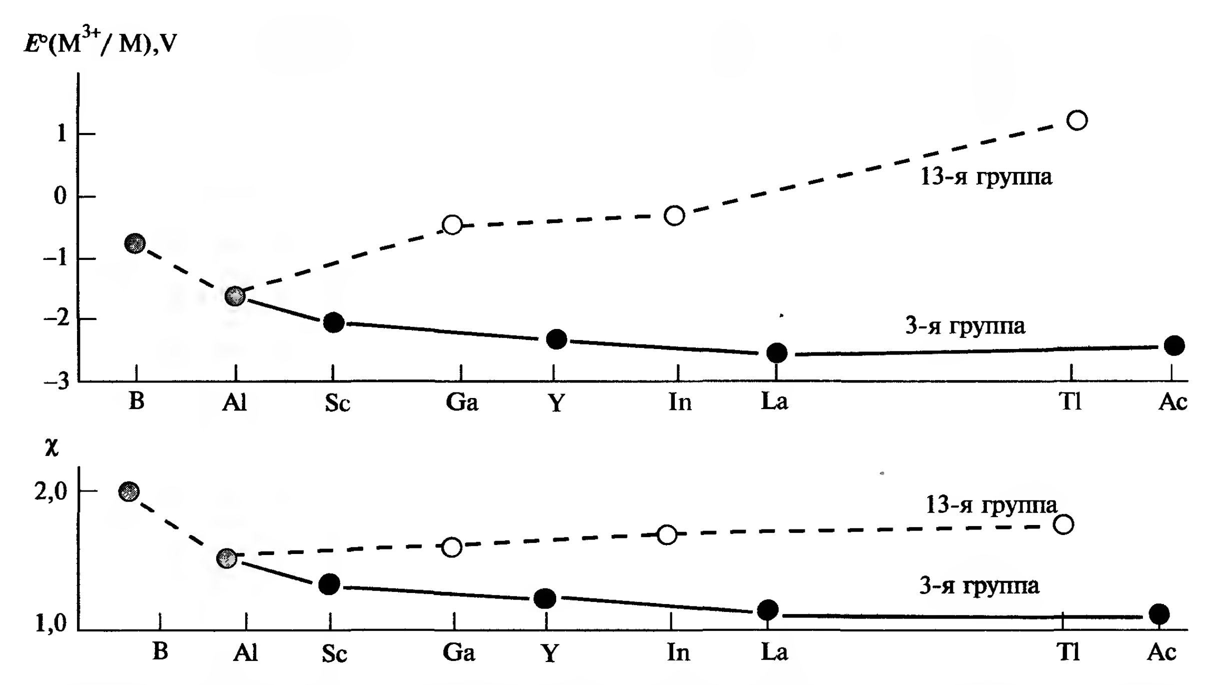


Рис. 7.2. Изменения электродного потенциала E° и электроотрицательности χ для элементов 3-й и 13-й групп

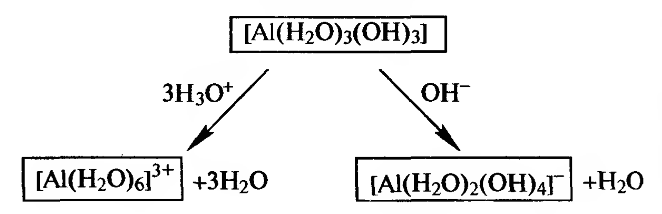
7.2.4. Химические свойства

Металлы 13-й группы резко отличаются от неметалла бора как более высокой химической активностью при умеренной температуре, так и ярко выраженной склонностью к образованию катионов в водных растворах. Следует отметить также отсутствие летучих гидридов и кластерных соединений типа боранов и карборанов. Алюминий реагирует с большинством неметаллических элементов при нагревании с образованием таких соединений, как AlN, Al_2S_3, AlX_3 и т.д. Он также образует интерметаллические соединения с элементами всех групп периодической системы, содержащих металлы. Вследствие высокого сродства к кислороду алюминий используют в качестве восстановителя для получения Cr, Mn, V и т.д. в термитном процессе Дж. Гольдшмидта (алюминотермия). Тонкий порошок алюминия взрывается при контакте с жидким O_2, однако обычные образцы металла покрыты тонкой защитной пленкой оксида, предотвращающей заметное взаимодействие с кислородом, водой или разбавленными кислотами. Амальгамирование ртутью или контакт с солями определенных электроположительных металлов разрушает пленку и способствует дальнейшему протеканию реакции. Алюминий легко растворяется в горячей концентрированной соляной (хлороводородной) кислоте и водных растворах NaOH или KOH при комнатной температуре с выделением H_2. Последнюю реакцию иногда записывают как

$$Al + NaOH + H_2O \longrightarrow NaAlO_2 + 3/2H_2$$

хотя более вероятно, что в водном растворе присутствуют тетрагидроксоалюминат-ионы $[Al(OH)_4]^-$ или тетрагидроксодиакваалюминат-ионы $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ амфотерен, образуя соли алюминия и алюминаты (греческое αμφοτερως, «амфотерос», означает «и тот, и другой»). Так, свежеосажденный гидроксид легко растворяется и в кислоте, и в щелочи:



В этих реакциях координационное число алюминия считается равным 6, хотя прямых доказательств обычно нет. Амфотерность также проявляется в реакциях, протекающих в отсутствие воды, например:

Al_2O_3

$3SiO_2$, расплав → $Al_2(SiO_3)_3$

CaO, расплав → $Ca(AlO_2)_2$ т.е. $CaAl_2O_4$

Соединения алюминия, образованные слабыми кислотами, полностью гидролизуются до $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$ и соответствующего водородного соединения, например $Al_2S_3 \rightarrow 3H_2S$, $AlN \rightarrow NH_3$ и $Al_4C_3 \rightarrow 3CH_4$. Аналогично, цианид, ацетат и карбонат неустойчивы в водных растворах. Гидролиз галогенидов и других солей, таких как нитрат и сульфат, протекает не до конца, однако водные растворы имеют кислую среду благодаря способности гидратированного катиона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ выступать в роли донора протона, образуя $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$ и т.д. При постепенном повышении pH депротонирование моноядерных частиц сопровождается агрегацией через мостики OH с образованием таких частиц, как

$$[(H_2O)_4Al\langle{}^{OH}_{OH}\rangle Al(H_2O)_4]^{4+}$$

и последующим осаждением гидроксида. Этот процесс используется для очистки воды, так как при осаждении гидроксид собирается на тонко суспензированных частицах примесей. Дальнейшее повышение pH приводит к растворению осадка с образованием алюмината (рис. 7.3). Аналогичное поведение демонстрируют Be^{II}, Zn^{II}, Ga^{III}, Sn^{II}, Pb^{II} и т.д. Создать строгую количественную теорию амфотерности достаточно трудно, однако известно, что амфотерность наблюдается, когда а) катион является слабым основанием, б) его гидроксид малорастворим, в) гидратированные частицы могут играть роль донора протона [2].

Безводные соли алюминия нельзя получить нагреванием соответствующих гидратов из-за амфотерности и гидролиза таких соединений. Например, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ на самом деле представляет собой $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, и высокая прочность связей Al–O препятствует образованию связей Al–Cl:

$$2[Al(H_2O)_6]Cl_3 \xrightarrow{\text{нагревание}} Al_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$$

Амфотерное поведение соединений Ga^{III} такое же, как в случае Al^{III}. На самом деле, Ga_2O_3 несколько *более* кислотный, чем Al_2O_3, и растворы галлатов более устойчивы, чем алюминатов. В соответствии с этим, значение pK_a для равновесия

$$[M(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [M(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

равно 4,95 для алюминия и 2,60 для галлия. Индий является более основным, чем галлий, и очень слабо амфотерным. Металлический индий не растворяется в водных растворах щелочей, в то время как галлий растворяется. Неравномерность изменения основных свойств можно объяснить размерами атомов и электронными факторами, отмеченными на с. 213. Таллий проявляет умеренно сильные основные свойства. Однако его нельзя непосредственно сравнивать с другими элементами группы, так как он обычно существует в водном растворе в виде Tl^{I}. Так, металлический таллий легко тускнеет и реагирует с водяным паром или влажным воздухом с образованием TlOH. Из значений электродных потенциалов, приведенных в табл. 7.5, видно, что в водном растворе Tl^{I} намного более устойчив, чем Tl^{III}, и что соединения Tl^{III} могут вести себя как сильные окислители.

Соединения Tl^{I} имеют много общего с соединениями щелочных металлов: TlOH хорошо растворим и является сильным основанием; Tl_2CO_3 также растворим и напоминает соответствующие соединения натрия и калия; Tl^{I} образует бесцветные, хорошо кристаллизующиеся соли многих оксокислот, которые часто бывают безводными, как соли рубидия и цезия, имеющих близкие размеры ионов; соли Tl^{I}, образованные слабыми кислотами, дают щелочную реакцию в водных растворах в результате гидролиза; Tl^{I} образует полисульфиды (например, Tl_2S_5) и полииодиды и т.д. В других отношениях Tl^{I} напоминает более поляризуемый ион Ag^{+}, например по цвету и нерастворимости хромата, сульфида, арсената и галогенидов (кроме фторида), хотя он не образует амминных комплексов в водных растворах, а его азиды не взрывчаты.

Устойчивость соединений элементов в степени окисления +1 в 13-й группе возрастает в ряду Al < Ga < In < Tl. Многочисленные примеры соединений M^{I} описаны в следующих разделах. Существование степени окисления на 2 меньшей, чем номер

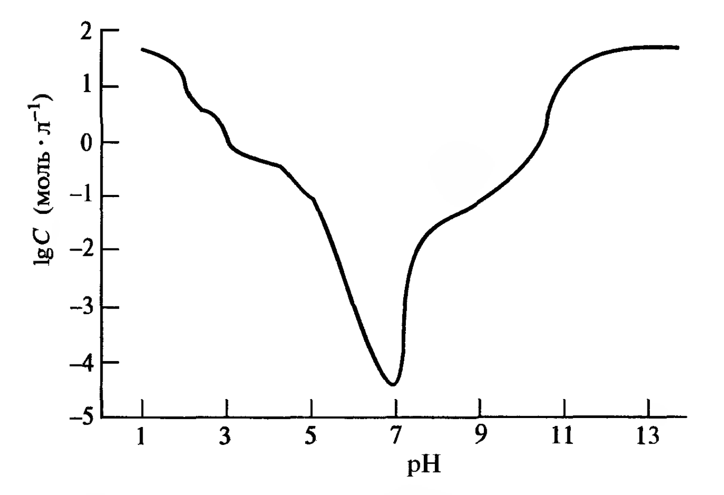


Рис 7.3. Схематическое представление изменения концентрации соли Al в зависимости от pH (см. текст)

группы, часто относят к «эффекту инертной пары», однако важно осознать, что это описание, а не объяснение. Данное явление вполне обычно для тяжелых *p*-элементов (т.е. постпереходных элементов 13-й–16-й групп). Например, Sn и Pb обычно имеют степени окисления +2 и +4; P, As, Sb и Bi — степени окисления +3 и +5; S, Se, Te и Po — степени окисления +2, +4 и +6. Термин «эффект инертной пары» часто вводит в заблуждение, так как он подразумевает, что энергия, необходимая для вовлечения ns^2-электронов в связывание, увеличивается в ряду Al < Ga < In < Tl. Данные табл. 7.4 показывают, что это не так (на самом деле последовательность In < Al < Tl < Ga). Объяснение связано, скорее, с уменьшением энергии связи при увеличении размера атома от алюминия к таллию, так что энергия, требуемая для вовлечения *s*-электронов в связывание, не компенсируется энергией, выделяющейся при образовании двух дополнительных связей. Этот аргумент сложно описать количественно, так как необходимые для этого энергетические параметры неизвестны. Так, использование простой модели ионной связи (с. 84) невозможно для расчета теплоты образования MX_3, поскольку соединения типа $TlCl_3$ не являются ионными, т.е. $[Tl^{3+}(Cl^-)_3]$. Энергия ионизации М(г) до M^{3+}(г) превышает 5000 кДж · моль$^{-1}$ для каждого элемента, поэтому следует ожидать существенное ковалентное взаимодействие между M^{3+} и X^-. В отсутствие полуэмпирических данных по энергии связи или расчетов МО *ab initio* можно лишь отметить, что с ростом атомного номера в пределах группы соединения элементов в более высокой степени окисления становятся менее устойчивыми по отношению к соединениям элементов в более низкой степени окисления. Это видно, например, из сравнения стандартных электродных потенциалов в водных растворах для M^{III} и M^I (табл. 7.5). Аналогичным образом из имеющихся фрагментарных данных оказывается, что энтальпия образования безводных галогенидов остается примерно постоянной для MX, однако для MX_3 (X = Cl, Br, I) неравномерно уменьшается от алюминия к таллию. Общий результат зависит не только от слагаемых из простого цикла Борна–Габера (с. 86), но и от сочетания некоторых других факторов, включая изменение структуры и типа связи, влияние ковалентности, энтальпии гидратации, энтропийные эффекты и т.д. Количественное обоснование всех данных до сих пор не получено.

Элементы 13-й группы служат хорошим примером общего правила: элемент проявляет более электроположительные свойства в низшей степени окисления по сравнению с высшей. Оксиды и гидроксиды в низших степенях окисления являются основными, а высшие оксиды и гидроксиды — более кислотными. Причины такого поведения подобны тем, что обсуждались при сравнении 1-й и 2-й групп (с. 114), и связаны с относительными величинами энергии ионизации, размерами катионов, энтальпией и энтропией гидратации и т.д. Чем выше заряд аквакатиона $[M(H_2O)_x]^{n+}$, тем легче он отдает протон (с. 56).

Другие закономерности в изменении свойств обсуждаются в следующих разделах. Однако следует отметить остаточное структурное родство этих элементов с икосаэдрическими фрагментами в элементарном боре (с. 142). Так, структуры β-ромбоэдрического бора и кубической фазы сплава Al_5CuLi_3 можно построить из 60-вершинных усеченных икосаэдров, хотя в трехмерной кристаллической решетке они соединены совершенно разными способами. Подобным образом, икосаэдры Ga_{12} были обнаружены в таких интерметаллических фазах, как $RbGa_7$, $CsGa_7$, Li_2Ga_7, K_3Ga_{13} и $Na_{22}Ga_{39}$. На этом основании было предложено [3] дать элементам 13-й группы коллективное название «икосагены».

7.3. Соединения

7.3.1. Гидриды и родственные соединения [4–8]

Разнообразие ковалентных кластерных гидридов бора не имеет аналогий среди более тяжелых элементов 13-й группы. Гидрид алюминия AlH_3 — бесцветное нелетучее твердое вещество, полимеризованное за счет связей Al–H–Al. Он термически неустойчив выше 150–200 °C, является сильным восстановителем и активно реагирует с водой и другими протонными веществами с выделением H_2. Описано несколько кристаллических и аморфных модификаций. Структура α-AlH_3 определена методами рентгено- и нейтронографии [9]. Каждый атом Al имеет октаэдрическое окружение из шести атомов H на расстоянии 0,172 нм; угол Al–H–Al равен 141°. Участие каждого атома Al в образовании шести мостиков и эквивалентность всех расстояний Al–H позволяют предположить существование трехцентровых двухэлектронных связей, как в боранах (с. 156). Кратчайшее расстояние Al···Al рав-

но 0,324 нм, что намного короче, чем в металлическом алюминии (0,340 нм). Однако прямого связывания металл–металл не наблюдается. Плотность AlH_3 (1,477 г · см$^{-3}$) существенно ниже, чем у металлического алюминия (2,699 г · см$^{-3}$), потому что в металлическом алюминии каждый атом имеет 12 ближайших соседей на расстоянии 0,340 нм, в то время как в AlH_3 — 6 атомов Al находятся на расстоянии 0,324 нм и 6 — на расстоянии 0,445 нм.

Удобнее всего получать AlH_3 реакцией между эфирными растворами $LiAlH_4$ и $AlCl_3$ в тщательно контролируемых условиях [10]:

$$3LiAlH_4 + AlCl_3 \xrightarrow{Et_2O} 4[AlH_3(Et_2O)_n] + 3LiCl$$

После удаления LiCl из фильтрата вскоре выпадает трудно перерабатываемый эфират переменного состава. Чтобы избежать этого, в раствор добавляют избыток $LiAlH_4$ и немного $LiBH_4$ в присутствии большого избытка бензола и кипятят с обратным холодильником при 76–79 °С. Вскоре образуются кристаллы α-AlH_3. Небольшие изменения в условиях приводят к образованию других кристаллических модификаций несольватированного AlH_3, шесть из которых идентифицированы.

Гидрид алюминия AlH_3 легко образует аддукты с сильными основаниями Льюиса, однако их удобнее получать по реакциям типа

$$LiAlH_4 + NMe_3HCl \xrightarrow{Et_2O} [AlH_3(NMe_3)] + LiCl + H_2$$

Соединение $[AlH_3(NMe_3)]$ имеет тетраэдрическую структуру и может присоединить еще один моль лиганда с образованием $[AlH_3(NMe_3)_2]$. Это было первое соединение, в котором обнаружен алюминий с КЧ 5 и тригонально-бипирамидальным окружением [11]. В настоящее время такие комплексы вызывают интерес, так как могут быть использованы для получения ультратонких не содержащих углерод алюминиевых пленок химическим осаждением из газовой фазы на полупроводниковые устройства из GaAs [12].

Соединение $LiAlH_4$ — белое кристаллическое вещество, устойчивое в сухом воздухе, но очень активное по отношению к влаге, протонным растворителям и многим органическим функциональным группам. Оно легко растворимо в эфире (~29 г на 100 г при комнатной температуре) и обычно используется в этом растворителе. За время, прошедшее с открытия $LiAlH_4$ (около 50 лет), выяснилось, что он является чрезвычайно разносторонним восстановителем [13, 14] (см. дополнение 7.3). Он может быть получен в лабораторных (и промышленных) масштабах реакцией

$$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{Et_2O} LiAlH_4 + 3LiCl$$

В промышленном многотоннажном производстве его получают также прямой реакцией простых веществ при высоком давлении или через промежуточное образование натриевого аналога.

$$Na + Al + 2H_2 \xrightarrow[350\ атм]{ТГФ,\ 140\ °С,\ 3\ ч} NaAlH_4$$

(выход 99%)

Соль лития можно получить реакцией обмена с LiCl в Et_2O. Кристаллическая структура $LiAlH_4$ содержит (по данным РСА) тетраэдрические группы AlH_4 (Al–H 0,155 нм), связанные мостиковыми атомами Li таким образом, что в окружении каждого атома Li четыре атома H находятся на расстояниях 0,188–0,200 нм (ср. с 0,204 нм в LiH), а пятый атом H — на расстоянии 0,206 нм. Таким образом, способ связывания существенно отличается от простой ионной формулы $Li^+AlH_4^-$ и носит преимущественно ковалентный характер, как и в других комплексных гидридах (с. 71).

Известны и другие комплексные гидриды алюминия, в том числе Li_3AlH_6, M^IAlH_4 (M^I = Li, Na, K, Cs), $M^{II}(AlH_4)_2$ (M^{II} = Be, Mg, Ca), $Ga(AlH_4)_3$, $M^I(AlH_3R)$, $M^I(AlH_2R_2)$, $M^I[AlH(OEt)_3]$ и т.д. (см. дополнение 7.3). Комплекс $Al(BH_4)_3$ уже упоминался (с. 165). Он представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. –64,5 °С, т. кип. +44,5 °С). Его лучше всего получать в отсутствие растворителя по реакции

$$3NaBH_4 + AlCl_3 \longrightarrow Al(BH_4)_3 + 3NaCl$$

Соединение $Al(BH_4)_3$ стало первым признанным соединением с подвижной (изменчивой) структурой (1955 г.), а при его термическом разложении образуется новое соединение, которое было первым соединением, обнаруженным и структурно изученным методом ЯМР:

$$2Al(BH_4)_3 \xrightarrow{70\ °С} Al_2B_4H_{18} + B_2H_6$$

Структура этого биядерного комплекса также подвижна, она показана на рис. 7.4,*а*. Соединение $Al(BH_4)_3$ легко реагирует с NMe_3 с образование аддукта состава 1 : 1, в котором алюминий демонстрирует необычную пентагонально-бипирамидальную координацию (КЧ 7) (рис. 7.4,*б*) [15].

При комнатной температуре $Al(BH_4)_3$ реагирует количественно в газовой фазе с Al_2Me_6 (с. 246) с образованием $[Al(\eta^2\text{-}BH_4)_2Me]$ (т. пл. –76 °С), в ко-

Дополнение 7.3. Синтезы с участием $LiAlH_4$ [4, 14]

Соединение $LiAlH_4$ служит разносторонним восстановителем и гидрогенизирующим агентом для неорганических и органических соединений. При взаимодействии с неорганическими галогенидами продукт реакции определяется относительной устойчивостью тетрагидридоалюмината, гидрида и простого вещества. Например, $BeCl_2$ дает $Be(AlH_4)_2$, BCl_3 — B_2H_6, а HgI_2 — металлическую ртуть. Есть некоторые доказательства того, что галогениды меди, серебра, золота, цинка, кадмия и ртути образуют неустойчивые водородсодержащие частицы при низких температурах, однако при комнатной температуре они восстанавливаются до металла. Галогениды элементов 14-й и 15-й групп дают соответствующие гидриды, так как производные AlH_4 неустойчивы или не существуют. Так, $SiCl_4$, $GeCl_4$ и $SnCl_4$ образуют MH_4, а замещенные галогениды типа R_nSiX_{4-n} — R_nSiH_{4-n}. Аналогично, PCl_3 (и PCl_5), $AsCl_3$ и $SbCl_3$ дают MH_3, однако $BiCl_3$ восстанавливается до металла. Из $PhAsCl_2$ получается $PhAsH_2$, из Ph_2SbCl — Ph_2SbH и т.д. Менее изучены реакции $LiAlH_4$ с оксидами; $COCl_2$ дает MeOH, в реакции с NO образуется азотноватистая кислота HON=NOH (которую можно выделить в виде соли серебра), а CO_2 в зависимости от условий дает $LiAl(OMe)_4$ или $LiAl(OCH_2O)_2$.

Важное значение $LiAlH_4$ особенно проявляется в органическом синтезе. Его промышленное применение началось в 1948 г. К 1951 г. было известно, что $LiAlH_4$ реагирует с 23 функциональными группами, к 1970-м гг. их число превысило 60. Несмотря на это, пик использования $LiAlH_4$, видимо, был достигнут в конце 1960-х гг., а теперь он вытесняется во многих синтезах более селективными бороводородами (с. 164) или металлоорганическими гидридами (см. ниже). Реакции обычно проводят в эфирном растворе с последующим гидролизом промежуточного соединения. Ниже приведены типичные примеры.

Соединение	Продукт	Соединение	Продукт
Активная связь >C=C<	>CH—CH<	RCOSR	RCH_2OH
$RCH=CH_2$	$[Al(CH_2CH_2R)_4]^-$	$RCSNH_2$	RCH_2NH_2
C_2H_2	$[AlH(CH=CH_2)_3]^-$	RSCN	RSH
$RC\equiv CH$	$RCH=CH_2$	R_2SO	R_2S
RX	RH (не арил)	R_2SO_2	R_2S
ROH	$[Al(OR)_4]^-$ или $[AlH(OR)_3]^-$	RSO_2X	RSH
RCHO	RCH_2OH	$ROSO_2R'$, $(ArOSO_2R')$	RH, (ArOH)
R_2CO	R_2CHOH	RSO_2H	RSSR + RSH
Хинон	Гидрохинон	RNC, RNCO или RNCS	RNHMe
RCO_2H, $(RCO)_2O$ или RCOX	RCH_2OH	RCN	RCH_2NH_2 или RCHO
RCO_2R'	RCH_2OH + R′OH	$R_2C=NOH$	R_2CHNH_2
Лактоны, т.е. $\overline{O(CH_2)_nC}=O$	Диолы, т.е. $HO(CH_2)_{n+1}OH$	R_3NO	R_3N
$RCONH_2$	RCH_2NH_2, а также втор. и трет. амины	R_2NNO	R_2NNH_2
Эпоксиды $\overline{OCR_2CHR}$	$R_2C(OH)CH_2R$	RNO_2, RNHOH или RN_3	RNH_2
$\overline{SCR_2-CR_2}$	$R_2C(SH)CHR_2$	$ArNO_2$	ArN=NAr
RSSR	RSH		

Позднее $LiAlH_4$ как восстановитель органических соединений был потеснен некоторыми более дешевыми алюминийорганическими гидридами, которые также более безопасны и удобны в обращении по сравнению в $LiAlH_4$. Наибольшее значение имеют Bu^i_2AlH и $Na[AlEt_2H_2]$, которые стали использоваться в промышленности с начала 1970-х гг., и $Na[Al(OCH_2CH_2OMe)_2H_2]$, ставший доступным в 1979 г. Эти три реагента можно получить прямым синтезом:

$$2Me_2CH{=}CH_2 + Al + H_2 \longrightarrow Bu^i_2AlH$$

$$2CH_2{=}CH_2 + Al + 2H_2 \longrightarrow {}^1/_2(Et_2AlH)_2 \xrightarrow{NaH} Na[AlEt_2H_2]$$

$$2MeOCH_2CH_2OH + Al + Na \xrightarrow{H_2/PhMe} Na[Al(OCH_2CH_2OMe)_2H_2]$$

Все три соединения существенно дешевле, чем $LiAlH_4$, и теперь производятся в значительно бóльших масштабах. Они находят применение не только в органическом синтезе, но и в других отраслях, например в качестве катализаторов процессов полимеризации.

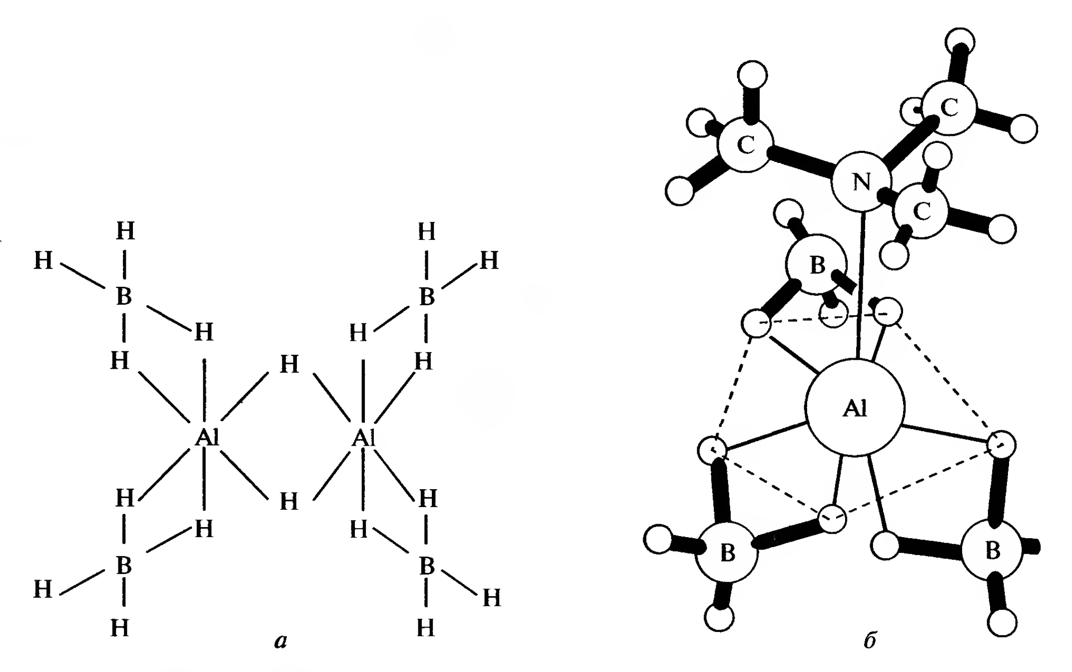


Рис. 7.4. Структура $Al_2B_4H_{18}$, содержащего атом Al с КЧ 6 (*а*). Структура аддукта $Me_3N \cdot Al(BH_4)_3$, содержащего атом Al с КЧ 7 (пентагональная бипирамида) (*б*)

тором одна из групп BH_4 исходного соединения замещается метильной группой:

$$4Al(BH_4)_3 + Al_2Me_6 \xrightarrow[\text{2 ч}]{\text{комнатная температура}} 6[Al(BH_4)_2Me]$$

Исследование методом электронографии в газовой фазе обнаружило необычную структуру, в которой атом алюминия с КЧ 5 имеет квадратно-пирамидальное окружение (рис. 7.5,*а*) [16]. Тяжелые атомы $CAlB_2$ копланарны, симметрия близка к C_{2v}. Аналогичная структура (рис. 7.5,*б*) была установлена рентгенографически для $[Ga(\eta^2\text{-}BH_4)_2H]$, который был получен в отсутствие растворителя реакцией $LiBH_4$ и $GaCl_3$ при –45 °C [17]. Такая геометрия относится к структурным особенностям многих комплексов AlH_4^- (см. ниже).

Многие соединения, в которых AlH_4^- действует как дигапто- или мостиковый бис(дигапто)-лиганд по отношению к переходному металлу, были изучены в последние годы. Они обычно стабилизированы дополнительными лигандами, такими как третичные фосфины или η^5-циклопентадиенил, и легко образуются действием $LiAlH_4$ на соответствующие хлорокомплексы в эфире. Типичными примерами могут служить следующие соединения (часто димерные): $[\{(C_5H_5)Y(AlH_4 \cdot thf)\}_2]$, $[\{(C_5Me_5)Ti(AlH_4)\}_2]$ (рис. 7.6,*а*), $[\{(C_5H_5)Ta(AlH_4)\}_2]$, $[\{(PMe_3)_3H_3W\}_2 \cdot$

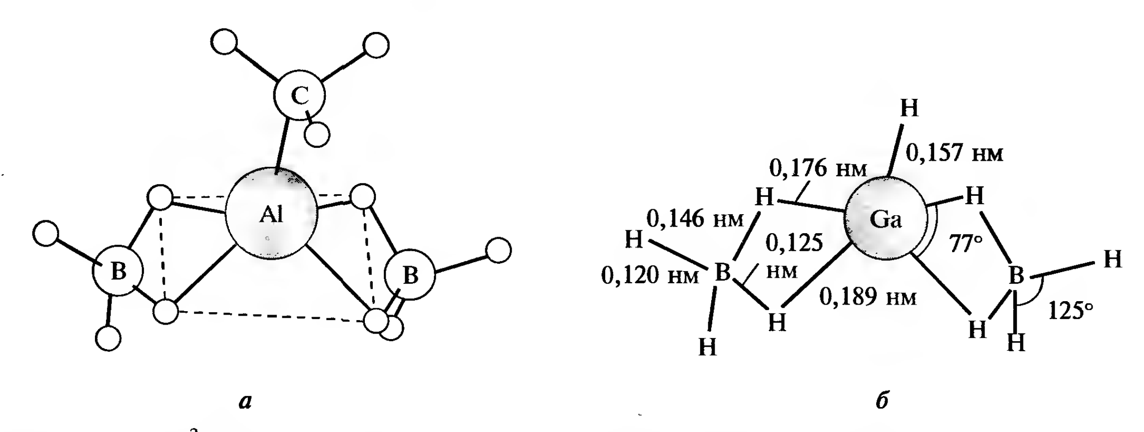


Рис. 7.5. Структура $[MeAl(\eta^2\text{-}BH_4)_2]$, установленная методом электронографии (*а*). Структура и основные геометрические параметры $[HGa(\eta^2\text{-}BH_4)_2]$, определенные методом низкотемпературного РСА (*б*)

а *б*

Рис. 7.6. Структура $[\{(C_5Me_5)Ti(AlH_4)\}_2]$, т.е. $[\{(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Ti(\mu\text{-}H)_2Al(H_t)(\mu\text{-}H)\}_2]$; метильные группы для ясности опущены (*а*). Структура $[\{(PMe_3)_3H_3W\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^2,\eta^2\text{-}AlH_5)]$; метильные группы для ясности опущены, а три атома Н при каждом атоме W не были локализованы с достаточной точностью (*б*)

$\mu\text{-}(\eta^2,\eta^2\text{-}AlH_5)]$ (рис. 7.6,*б*), $[\{(dmpe)_2Mn(AlH_4)\}_2]$ и $[\{(PPh_3)_3HRu(AlH_4)\}_2]$. Известно также несколько тетрагидридоалюминатов переходных металлов $[M(AlH_4)_n]$, однако их структуры пока не исследованы методом рентгеноструктурного анализа. К ним относятся, например, $[Y(AlH_4)_3]$, $[Ti(AlH_4)_4]$, $[Nb(AlH_4)_5]$ и $[Fe(AlH_4)_2]$ [6].

Синтез и свойства галлана, бинарного гидрида галлия, показывают, что он еще более неуловим, чем алан AlH_3. Успехом [18, 19] стало первое получение димерного монохлорогаллана $\{H_2Ga(\mu\text{-}Cl)\}_2$ [20] и последующее восстановление свежеприготовленного образца этой жидкости свежеприготовленным $LiGaH_4$ в условиях отсутствия растворителя в стеклянной аппаратуре при –30 °С:

$$2GaCl_3 + 4Me_3SiH \xrightarrow{-23\,^\circ C} Ga_2Cl_2H_4 + 4Me_3SiCl$$

$$Ga_2Cl_2H_4 + 2LiGaH_4 \xrightarrow{-30\,^\circ C} Ga_2H_6 + 2LiGaH_3Cl$$

Летучий продукт, получаемый с выходом ~5%, затем конденсируется в виде белого твердого вещества при –50 °С. Он имеет давление пара ~1 мм рт. ст. при –63 °С. Галлан распадается на простые вещества при обычной температуре. В газовой фазе он имеет строение Ga_2H_6 (типа диборана) с расстояниями $Ga\text{–}H_t$ 0,152 нм, $Ga\text{–}H_\mu$ 0,171 нм, $Ga\cdots Ga$ 0,258 нм и углом GaHGa 98° (электронография) [19]. В твердом состоянии галлан полимеризуется через связи Ga–H–Ga с образованием $(GaH_3)_n$, где *n*, вероятно, равно 4. Однако, в отличие от $\alpha\text{-}AlH_3$, в нем остаются некоторые концевые связи $Ga\text{–}H_t$.

Известные реакции галлана в основном подобны реакциям диборана (с. 163). Так, при –95 °С NH_3 вызывает несимметричное расщепление с образованием $[H_2Ga(NH_3)_2]^+[GaH_4]^-$, в то время как NMe_3 вызывает симметричное расщепление с образованием $Me_3N \cdot GaH_3$ или $(Me_3N)_2GaH_3$ в зависимости от используемых количеств [19]. Последние два аддукта уже хорошо изучены. Аддукт $Me_3N \cdot GaH_3$ можно легко получить в виде бесцветного кристаллического вещества (т. пл. 70,5 °С) реакцией эфирных растворов $LiGaH_4$ и Me_3NHCl [21]. Это один из наиболее устойчивых комплексов GaH_3 и, подобно алюминиевому аналогу, он может присоединить еще один моль лиганда с образованием тригонально-бипирамидального комплекса состава 2 : 1 [22]. Получены многие другие комплексы, устойчивость их аддуктов состава 1 : 1 уменьшается в следующем порядке:

$$Me_2NH > Me_3N > C_5H_5N > Et_3N > PhNMe_2 \gg Ph_3N$$

$$Me_3N \approx Me_3P > Me_2PH$$

$$Ph_3P > Ph_3N > Ph_3As$$

$$R_3N \text{ или } R_3P > R_2O \text{ или } R_2S$$

Комплексы типа $[GaH_2X(NMe_3)]$ и $[GaHX_2(NMe_3)]$ можно легко получить реакцией HCl или HBr с комплексом гидрида галлия при низких температурах или реакцией типа

$$2[GaH_3(NMe_3)] + [GaX_3(NMe_3)] \xrightarrow{C_6H_6} 3[GaH_2X(NMe_3)] \quad X = Cl, Br, I$$

Относительные устойчивости этих комплексов можно объяснить с учетом факторов, рассмотренных на с. 191. Исследованы также несколько смешанных гидридов, например галладиборан $H_2Ga(\mu\text{-}H)_2BH_2$ [23] и *арахно*-2-галлатетраборан(10) $H_2GaB_3H_8$ [24], а также некоторые производные, в том числе тетраметилдигаллан $Me_2Ga(\mu\text{-}H)_2GaMe_2$ [25].

Гидриды InH_3 и TlH_3 оказались слишком неустойчивыми, чтобы существовать в некоординированном состоянии, хотя, возможно, они образуются как промежуточные соединения в эфирных растворах при низких температурах. Подобное уменьшение термической устойчивости наблюдается и для тетрагидридокомплексов; например, температура, при которой литиевые соли быстро разлагаются, меняется следующим образом (С°):

$$LiBH_4\ (380) > LiAlH_4\ (100) > LiGaH_4\ (50) > LiInH_4\ (0) \approx LiTlH_4\ (0)$$

7.3.2. Галогениды и галогенидные комплексы

При обсуждении широкого круга галогенидов металлов 13-й группы и их комплексов следует отметить несколько важных моментов. Для всех четырех металлов известны моногалогениды со всеми галогенами, хотя для алюминия они существует только в виде короткоживущих двухатомных частиц в газовой фазе или как твердые фазы, выделенные при очень низкой температуре. Это может казаться парадоксальным, так как энергия диссоциации связей Al–X существенно выше, чем для соответствующих моногалогенидов других элементов, и находится в интервале от 655 кДж · моль$^{-1}$ (AlF) до 365 кДж · моль$^{-1}$ (AlI). Соответствующие значения для газообразных TlX уменьшаются от 460 до 270 кДж · моль$^{-1}$, тем не менее, именно эти соединения образуют устойчивые кристаллические вещества. В действительности неустойчивость AlX в конденсированной фазе при нормальной температуре вызвана не слабостью связи Al–X, а легкостью диспропорционирования этих соединений с образованием еще более устойчивых AlX_3:

$$AlX(тв) \longrightarrow {}^2/_3Al(тв) + {}^1/_3AlX_3(тв)$$

$\Delta H_{диспр}$ (см. табл. далее)

Обратная реакция с образованием AlX(г) при высокой температуре обусловлена повышенной летучестью AlF_3 при нагревании в присутствии алюминия и легким испарением металлического алюминия в присутствии $AlCl_3$. Использование расчетов, подобных приведенным на с. 86, позволяет оценить стандартные теплоты образования кристаллических моногалогенидов AlX и их теплоты диспропорционирования:

Соединение (тв)	AlF	AlCl	AlBr	AlI
$\Delta H_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	–393	–188	–126	–46
$\Delta H_{диспр}$, кДж · моль$^{-1}$	–105	–46	–50	–59

Кристаллические дигалогениды AlX_2 еще менее устойчивы по отношению к диспропорционированию. Значения $\Delta H_{диспр}$ находятся в интервале от –200 до –230 кДж · моль$^{-1}$ для реакции

$$AlX_2(тв) \longrightarrow {}^1/_3Al(тв) + {}^2/_3AlX_3(тв)$$

Совсем недавно получено первое соединение AlI, устойчивое при комнатной температуре, — тетрамерный комплекс $[\{AlI(NEt_3)\}_4]$. Он содержит плоский цикл Al_4 с расстояниями Al–Al 0,265 нм, Al–I 0,265 нм и Al–N 0,207 нм [25a].

Тригалогениды алюминия

Трифторид AlF_3 получают взаимодействием Al_2O_3 и HF при 700 °C, а остальные тригалогениды — прямой экзотермической реакцией простых веществ. Трифторид играет важную роль в производстве металлического алюминия (с. 211), и его мировое промышленное производство приближается к 700 тыс. т в год. Трихлорид $AlCl_3$ используется как катализатор в реакциях Фриделя–Крафтса (с. 226). Его годовое производство приближается к 100 тыс. т (в основном, в Западной Европе, США и Японии).

Трифторид отличается от других тригалогенидов алюминия нелетучестью и нерастворимостью, а также значительно большей теплотой образования (табл. 7.6). Эти различия, вероятно, объясняются изменением координационного числа (6 для AlF_3, изменяющееся от 6 до 4 при температуре плавления для $AlCl_3$, 4 для $AlBr_3$ и AlI_3) и тонким сочетанием ряда других факторов, обсуждаемых ниже, а не скачкообразным изменением типа связи при переходе от фторида к другим галогенидам. Подобные различия, обусловленные координационным числом, отмечены для многих галогенидов металлов, например SnF_4 и SnX_4 (с. 359), BiF_3 и BiX_3 (с. 523) и т.д. Еще сильнее это проявляется для некоторых оксидов, например CO_2 и SiO_2. В AlF_3 каждый атом Al имеет октаэдрическое окружение из шести атомов F. Стехиометрия 1 : 3 достигается за счет объединения всех вершин октаэдров. Структура, таким образом, родственна структуре ReO_3 (т. 2, с. 379), но несколько искажена по сравнению с идеальной симметрией по еще непонятным причинам. Возможно, структурные данные неточны [26]. Относительно «открытая» решетка

Таблица 7.6. Свойства кристаллических галогенидов AlX_3

Свойство	AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3
Т. пл., °C	1290	192,4	97,8	189,4
Т. субл. (1 атм), °C	1272	180	256	382
$\Delta H_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	1498	707	527	310

AlF_3 предоставляет позиции для молекул воды, в результате образуется ряд нестехиометрических гидратов. Кроме того, хорошо известны гидраты $AlF_3 \cdot nH_2O$ (n = 1, 3, 9), однако, как это ни странно, нет гексагидрата, аналогичного $[Al(H_2O)_6]Cl_3$. В газовой фазе при 1000 °C молекулы AlF_3 имеют плоскую тригональную симметрию (D_{3h}) [27] с расстоянием Al–F 0,1630(3) нм, что существенно меньше, чем в твердой фазе (0,170–0,190 нм для КЧ (Al) 6).

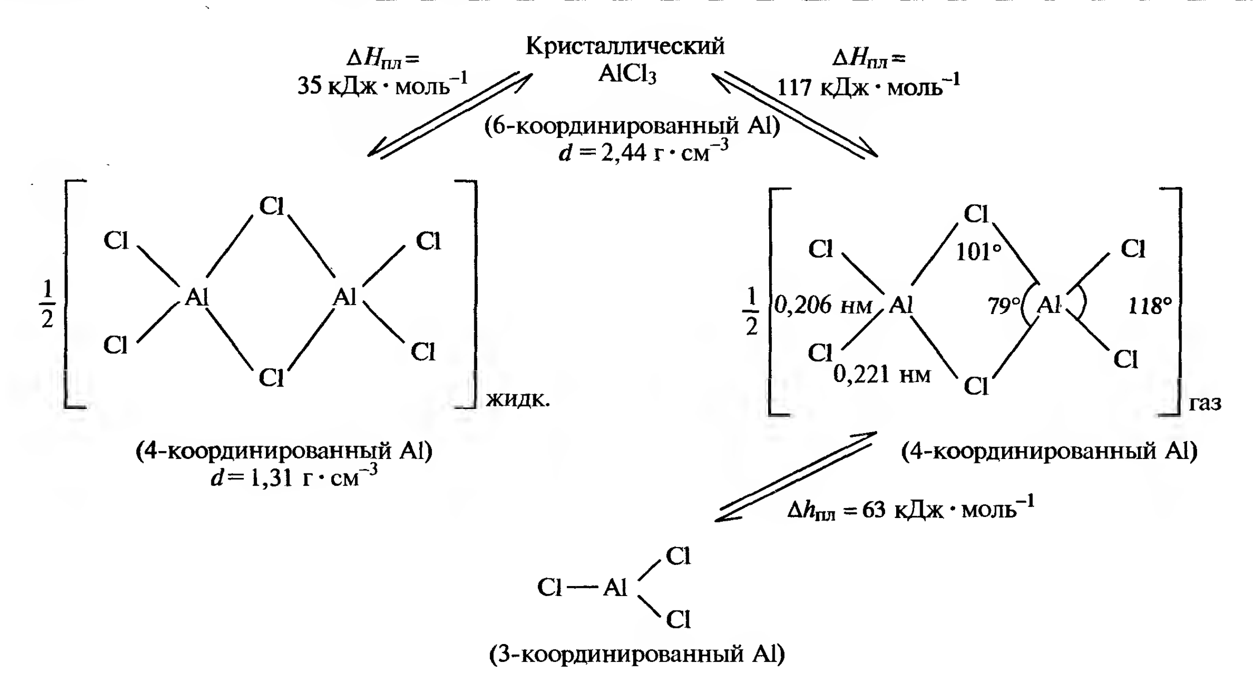
Комплексные фториды Al^{III} (и Fe^{III}) служат хорошим примером семейства структур различной стехиометрии, построенных за счет объединения октаэдрических групп $\{AlF_6\}$ через вершины [26]. Объединение через ребра и грани не наблюдается, возможно, из-за дестабилизирующего отталкивания при сближении двух атомов алюминия, каждый из которых несет положительный заряд. Дискретные группы $\{AlF_6\}$ существуют в криолите Na_3AlF_6 и в структуре граната $Li_3Na_3Al_2F_{12}$ (т.е. $[Al_2Na_3(LiF_4)_3]$, см. с. 327). Однако невозможно выделить ионы $[AlF_6]^-$, так как связи Al–F мало отличаются от других связей M–F в структуре. Так, структура Na_3AlF_6 очень близка к перовскиту ABO_3 (т. 2, с. 301), где одна треть атомов Na и все атомы Al занимают октаэдрические позиции $\{MF_6\}$, а остальные две трети атомов Na занимают позиции с КЧ 12. При объединении двух противоположных вершин $\{AlF_6\}$ стехиометрия становится $\{AlF_5\}$, как в $Tl^I_2AlF_5$ (и $Tl^I_2GaF_5$). Объединение четырех экваториальных вершин $\{AlF_6\}$ приводит к стехиометрии $\{AlF_4\}$ в Tl^IAlF_4. Тот же структурный мотив найден в каждой из «изоэлектронных» гексакоординационных слоистых решеток $K_2Mg^{II}F_4$, $KAl^{III}F_4$ и $Sn^{IV}F_4$, ни одна из которых не содержит тетраэдрических групп $\{MF_4\}$.

Более сложные способы объединения дают промежуточные стехиометрические соотношения, как в $Na_5Al_3F_{14}$; в данной структуре в слоях $\{Al_3F_{14}^{5-}\}$ одна треть октаэдров $\{AlF_6\}$ объединены четырьмя экваториальными вершинами, а остальные — двумя противоположными вершинами. В соединении Na_2MgAlF_7 также присутствуют связанные между собой октаэдры $\{AlF_6\}$ и $\{MgF_6\}$; в их объединении участвуют четыре вершины $\{AlF_6\}$ и все вершины $\{MgF_6\}$. Подобным образом, $Sm^{II}AlF_5$ содержит биоктаэдры $\{Al_2F_{10}^{4-}\}$ и линейные цепи соединенных через *транс*-расположенные вершины октаэдров $\{AlF_6\}$ [28], а $Ba_3Al_2F_{12}$ — тетрамерный цикл $\{(F_4AlF_{2/2})_4^{8-}\}$ (таким образом, формулу последнего соединения можно представить в виде $[Ba_6F_4(Al_4F_{20})]$ [29]), что уникально для фторометаллатов и ранее было обнаружено лишь для нейтральных молекул $(MF_5)_4$, где M = Nb, Ta (т. 2, с. 325); Mo, W (т. 2, с. 353); Ru, Os (т. 2, с. 413). Во всех этих структурах степень разделения зарядов хотя и существенна, но далека от формального группового заряда иона. Так, AlF_3 не следует представлять ни в виде сетки с чередующимися ионами Al^{3+} и F^-, ни в виде сетки с чередующимися ионами Al^{3+} и AlF_6^{3-}. Энергии решеток, рассчитанные на основе таких формальных ионов, размещенных на экспериментально найденных межатомных расстояниях, имеют ограниченную достоверность. В то же время структура плохо описывается и как сетка из ковалентно связанных атомов алюминия и фтора. Для определения степени действительного разделения зарядов, с одной стороны, и межатомного ковалентного связывания, с другой, необходимы детальные расчеты по методу МО.

Структура $AlCl_3$ также достаточно сложная. Кристаллы обладают слоистой решеткой с 6-координированными атомами Al. Однако при температуре плавления (192,4 °C) происходит изменение структуры и образуются тетракоординационные молекулярные димеры Al_2Cl_6. В результате происходит существенное увеличение объема (до 85%) и еще более резкое падение электропроводности почти до нуля. Таким образом, при температуре плавления происходит существенное изменение природы химической связи. Ковалентно связанные молекулярные димеры являются также основными частицами в газовой фазе при низких температурах (около 150–200 °C). Однако при более высоких температурах проявляется склонность к диссоциации на плоско-треугольные молекулы $AlCl_3$, изоструктурные BX_3 (с. 188–189).

Напротив, Al_2Br_6 и Al_2I_6 образуют димерные молекулы как в кристаллической фазе, так и в жидком и газообразном состояниях, и плавление не вызывает таких заметных изменений свойств. В газовой фазе $\Delta H_{дисс}$ = 59 кДж · моль$^{-1}$ для $AlBr_3$ и 50 кДж · моль$^{-1}$ для AlI_3. В этих димерных частицах, как и в аналогичных димерах Ga_2Cl_6, Ga_2Br_6, Ga_2I_6 и In_2I_6, расстояние $M–X_t$ на 0,010–0,020 нм короче, чем $M–X_\mu$; внешний угол X_tMX_t в пределах 110–125°, а внутренний угол $X_\mu MX_\mu$ — в пределах 79–102°.

Тригалогениды алюминия образуют большое число аддуктов и комплексов. Эти соединения ак-



тивно изучались, поскольку они имеют большое значение в понимании природы каталитических процессов Фриделя–Крафтса [30, 31]. Аддукты очень сильно различаются по устойчивости (от слабых взаимодействий до устойчивых комплексов). Они также различаются по характеру связи, строению и свойствам. Ароматические углеводороды и олефины образуют слабые связи, хотя в некоторых случаях можно выделить кристаллические аддукты, например клатратоподобный комплекс $Al_2Br_6 \cdot C_6H_6$ (т. пл. 37 °С, с разложением). С мезитиленом $C_6H_3Me_3$ и ксилолами $C_6H_4Me_2$ взаимодействие немного сильнее. Оно приводит к диссоциации димера и образованию слабых мономерных комплексов $AlBr_3L$ как в растворе, так и в твердом состоянии. На другом краю шкалы устойчивости находятся комплексы с NMe_3. Этот лиганд образует два кристаллических комплекса: $[AlCl_3(NMe_3)]$ (т. пл. 156,9 °С), который содержит молекулярные группы с тетраэдрически координированным атомом Al, и $[AlCl_3(NMe_3)_2]$ с тригонально-бипирамидальным окружением атома Al (КЧ 5) и *транс*-расположением лигандов. В отличие от них аддукт $AlCl_3 \cdot 3NH_3$ состоит (по данным РСА) из удлиненных октаэдров $[AlCl_2(NH_3)_4]^+$ и сжатых октаэдров $[AlCl_4(NH_3)_2]^-$, а структура в целом стабилизирована сетью водородных связей N–H···Cl [32].

Алкилгалогениды взаимодействуют с AlX_3 довольно слабо, и данные колебательной спектроскопии позволяют предположить наличие связей R–X···AlX_3. Однако для легко ионизируемых галогенидов, таких как Ph_3CCl, степень разделения зарядов выше, и формулу комплекса можно записать в виде $Ph_3C^+AlCl_4^-$. Ацилгалогениды RCOX могут взаимодействовать или через карбонильный атом кислорода ($PhC(Cl){=}O{\rightarrow}AlCl_3$), или через атом галогена (RCOX···AlX_3 или $RCO^+AlX_4^-$). В этих случаях колебательная спектроскопия позволяет определить, хотя и не всегда однозначно, способ связывания. Кристаллические структуры нескольких комплексов расшифрованы методом РСА, однако они не всегда соответствуют преобладающим частицам в неводных растворителях из-за тонкого баланса различных факторов, определяющих строение (с. 191). Даже в кристаллическом состоянии координация может привести к заметному разделению зарядов. Например, методом РСА установлено, что $AlCl_3 \cdot ICl_3$ содержит цепи из чередующихся группировок ICl_2^+ и $AlCl_4^-$ с довольно слабым взаимодействием между ионами.

Еще один поучительный пример — лиганд $POCl_3$, который образует три кристаллических комплекса состава $AlCl_3POCl_3$ (т. пл. 186,5 °С), $AlCl_3(POCl_3)_2$ (т. пл. 164 °С с разл.) и $AlCl_3(POCl_3)_6$ (т. пл. 41 °С с разл.). Хотя кристаллические структуры этих аддуктов не установлены, известно, что $POCl_3$ обычно координируется через атом кислорода, а не хлора; последние данные спектроскопии КР для аддуктов состава 1 : 1 в газовой фазе позволяют предположить образование $Cl_3P{=}O{\rightarrow}AlCl_3$ с симметрией C_s [33]. В пользу такого строения свидетельствует также отсутствие обмена радиоактивного ^{36}Cl при растворении $AlCl_3$, содержащего ^{36}Cl, в неактивном $POCl_3$. Однако такие растворы являются хорошими проводниками электрического тока, а данные спектроскопии обнаруживают $AlCl_4^-$ в

качестве основной частицы в растворе. Разрешение этого явного противоречия было достигнуто методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{27}Al [34], который показал существование ионизации в соответствии с реакцией

$$4AlCl_3 + 6POCl_3 \longrightarrow [Al(OPCl_3)_6]^{3+} + 3[AlCl_4]^-$$

Видно, что все атомы хлора в $[AlCl_4]^-$ происходят из $AlCl_3$. Далее было установлено, что такие же две частицы преобладают при растворении Al_2I_6 в избытке $POCl_3$:

$$2Al_2I_6 + 12POCl_3 \rightleftharpoons 4\{AlCl_3\} + 12POCl_2I$$

$$4\{AlCl_3\} + 6POCl_3 \longrightarrow [Al(OPCl_3)_6]^{3+} + 3[AlCl_4]^-$$

В этом случае методом ЯМР ^{27}Al не было обнаружено смешанных алюминийсодержащих частиц.

Соединение $AlCl_3$ — удобный исходный реагент для синтеза многочисленных соединений алюминия, например:

$$AlCl_3 + 3LiY \longrightarrow 3LiCl + AlY_3 \quad (Y = R,\ NR_2,\ N{=}CR_2)$$

$$AlCl_3 + 4LiY \longrightarrow 3LiCl + LiAlY_4 \quad (Y = R,\ NR_2,\ N{=}CR_2,\ H)$$

Подобным образом NaOR реагирует с образованием $Al(OR)_3$ и $NaAl(OR)_4$. С помощью $AlCl_3$ можно также превратить фториды неметаллов в соответствующие хлориды, например:

$$BF_3 + AlCl_3 \longrightarrow AlF_3 + BCl_3$$

Такого типа реакции трансгалогенирования, которые обычны для галогенидов элементов главных групп, всегда протекают в сторону соединений, содержащих наиболее электроположительный и наиболее электроотрицательный элементы, так как при этой комбинации выделяется наибольшее количество энергии [35].

Основное промышленное применение $AlCl_3$ находит в каталитических реакциях, которые были открыты в 1877 г. Ш. Фриделем и Дж. Крафтсом. В настоящее время $AlCl_3$ широко используется в процессах алкилирования (действием RCl, ROH или $RCH{=}CH_2$), ацилирования (действием RCOCl) и различных реакциях конденсации, полимеризации, циклизации и изомеризации [36]. Эти реакции относятся к классу электрофильных реакций, катализируемых галогенидами металлов и другими кислотами Льюиса (акцепторами электронной пары). Из 30 тыс. т $AlCl_3$, ежегодно производимого в США, около 15% используется в синтезе антрахинонов для индустрии красителей:

$$2C_6H_6 + 2COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_4(CO)_2C_6H_4 + 2HCl$$

Еще 15% $AlCl_3$ используется при получении этилбензола для производства стирола, а 13% — для получения EtCl или EtBr (для $PbEt_4$):

$$CH_2{=}CH_2 + PhH \xrightarrow{AlCl_3} PhEt$$

$$CH_2{=}CH_2 + HX \xrightarrow{AlCl_3} EtX$$

Для изомеризации углеводородов в нефтеперерабатывающей промышленности и производства додецилбензола для моющих средств используется еще по 10% $AlCl_3$.

Тригалогениды галлия, индия и таллия

Эти соединения уже упоминались несколько раз в предыдущих разделах. Как и в случае AlX_3 (с. 223), трифториды нелетучи и имеют значительно более высокие температуры плавления и теплоты образования, чем другие тригалогениды [31]. Например, GaF_3 плавится выше 1000 °C, возгоняется около 950 °C и имеет 6-координационную структуру типа FeF_3, а $GaCl_3$ плавится при 77,8 °C, кипит при 201,2 °C и имеет 4-координационную молекулярную структуру Ga_2Cl_6. Соединения GaF_3 и InF_3 удобнее всего получать термическим разложением $(NH_4)_3MF_6$, например:

$$(NH_4)_3InF_6 \xrightarrow{120\text{–}170\,°C} NH_4InF_4 \xrightarrow{300\,°C} InF_3$$

При действии водного раствора HF на $M(OH)_3$, M_2O_3 или металл M образуются тригидраты; TlF_3 лучше получать прямым фторированием Tl_2O_3 действием F_2, BrF_3 или SF_4 при 300 °C. Изменение величины теплоты образования тригалогенидов элементов 13-й группы демонстрирует те же отличия от BX_3, AlX_3 и тригалогенидов элементов 13-й группы, которые были найдены для других свойств (I_M, $E°$ и χ, с. 214–216), и по тем же причинам. Например, сравнение данных по $\Delta H°_{обр}$ для трифторидов и трибромидов (рис. 7.7) показывает, что закономерность, установленная для последовательности B, Al, Sc, Y, La, Ac, не соблюдается для тригалогенидов металлов 13-й группы, устойчивость которых понижается от алюминия к таллию.

Летучие тригалогениды MX_3 образуют несколько рядов аддуктов MX_3L, MX_3L_2, MX_3L_3. Они активно изучаются, так как позволяют оценить влия-

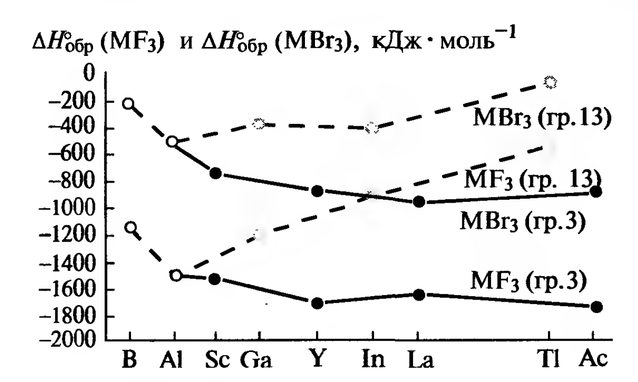


Рис. 7.7. Изменение стандартных энтальпий образования ($\Delta H^\circ_{обр}$) для тригалогенидов элементов 3-й и 13-й групп (на примере трифторидов и трибромидов)

ние предвнешней d^{10}-конфигурации на структуру и устойчивость комплексов. Когда ионы X^- выступают в роли лигандов, стехиометрия сильно зависит от эффектов кристаллической решетки или природы растворителя и относительных концентраций ионов в растворе. Так, рентгеноструктурное исследование показало наличие тетраэдрических ионов $[GaX_4]^-$, $[InCl_4]^-$ и т.д.; они существуют и в эфирных растворах, а в водном растворе $[InCl_4]^-$ теряет симметрию T_d в результате координации дополнительных молекул H_2O. Характерная особенность соединения $[NEt_4]_2[InCl_5]$ — квадратно-пирамидальная координация (симметрия C_{4v}, рис. 7.8), это один из первых (1969 г.) примеров данной геометрии в химии непереходных элементов (ср. с $SbPh_5$, с. 556 и гидридоалюминат-ионами, с. 221). Образование такой структуры, очевидно, обусловлено упаковкой ионов, хотя она также сохраняется в неводном растворе, возможно, благодаря образованию псевдооктаэдрического сольвата $[InCl_5S]^{2-}$ (S — растворитель). Следует отметить, что $[InCl_5]^{2-}$ не изоструктурен изоэлектронным частицам SnF_5^- и SbF_5, которые имеют обычную симметрию D_{3h}. Замещенные 5-координационные хлоропроизводные In^{III} и Tl^{III} часто имеют геометрию, промежуточную между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной [37].

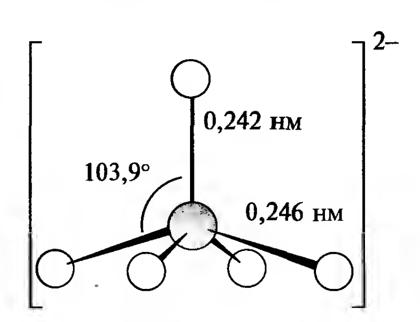


Рис. 7.8. Структура $InCl_5^{2-}$, имеющего квадратно-пирамидальную геометрию (C_{4v}). Расстояние In–Cl_{apex} существенно короче, чем расстояния In–Cl_{base}; атом индия находится на 0,059 нм выше плоскости основания. В результате угол Cl_{apex}–In–Cl_{base} равен 103,9°, что очень близко к значению, необходимому для минимизации отталкивания Cl···Cl при сохранении симметрии C_{4v} (103,6°), рассчитанному на основании предположения, что отталкивание лигандов обратно пропорционально квадрату расстояния между ними. Соединение $[NEt_4]_2[TlCl_5]$ изоморфно $[NEt_4]_2[InCl_5]$ и, вероятно, имеет аналогичную структуру аниона

По отношению к нейтральным лигандам (L) GaX_3 напоминают AlX_3, образуя в основном MX_3L и иногда MX_3L_2, в то время как InX_3 демонстрирует большее разнообразие. Для N- и O-доноров обычна стехиометрия InX_3L_3; в твердом состоянии соединения, видимо, 6-координационные, хотя в координирующих растворителях (S) нередко происходит частичная диссоциация на ионы:

$$InX_3L_3 + S \longrightarrow [InX_2SL_3]^+ + X^-$$

Более сильная диссоциация происходит, если вместо галогенид-ионов X^- используется слабо координирущийся анион Y^-, такой как ClO_4^- или NO_3^-. В этих случаях образуются координационные соединения со стехиометрией 1 : 6, т.е. $[InL_6]^{3+}(Y^-)_3$, L = Me_2SO, Ph_2SO, $(Me_2N)_2CO$, $HCO(NMe_2)$, $P(OMe)_3$ и т.д. Объемные лиганды типа PPh_3 или $AsPh_3$ обычно образуют аддукты состава 1 : 4, т.е. $[InL_4]^{3+}(Y^-)_3$. Тот же эффект ионной диссоциации наблюдается в комплексах состава 1: 3, образованных самими тригалогенидами при использовании бидентатных хелатирующих лигандов (B) (en, bipy или phen), т.е. $[InB_3]^{3+}(X^-)_3$ (X = Cl, Br, I, NCO, NCS, NCSe). Комплексы InX_3, имеющие стехиометрию 1 : 2, также отличаются разнообразием структур. Тригонально-бипирамидальная геометрия с аксиальными лигандами найдена для InX_3L_2, где L = NMe_3, PMe_3, PPh_3, Et_2O и т.д. Напротив, в кристаллической структуре комплекса InI_3 с Me_2SO (1 : 2) соединение полностью ионизировано и имеет формулу $[$*цис*$\text{-}InI_2(OSMe_2)_4]^+[InI_4]^-$. Таким образом, координация пяти лигандов достигается за счет диспропорционирования на частицы с КЧ 6 и 4. Комплексы, имеющие стехиометрию 1 : 1, встречаются у InX_3 редко; $InCl_3$ образует $[InCl_3(OPCl_3)]$, $[InCl_3(OCMe_2)]$ и $[InCl_3(OCPh_2)]$, а пиридин образует аддукты 1 : 1 (и 1 : 3) с InI_3. Конкретная донорно-акцепторная пара нередко образует комплексы с разной стехиометрией.

Термохимия комплексов тригалогенидов элементов 13-й группы интенсивно изучалась [31, 31, 39]. Выявлены несколько рядов устойчивости, которые можно интерпретировать с учетом факторов, перечисленных на с. 191. Кроме того, галлий и индий в отличие от бора и алюминия обладают

заполненным d^{10}-подуровнем; d-электроны, в принципе, могут принимать участие в обратном d_π–d_π-связывании с такими донорами, как сера (но не с азотом или кислородом). Кроме того (или дополнительно) некоторые закономерности можно объяснить различной поляризуемостью бора и алюминия по сравнению с галлием и индием. Первая пара относится к классу *a* или «жестким» акцепторам, в то время как галлий и индий обычно относятся к классу *b* или «мягким» акцепторам. Вновь следует подчеркнуть, что эти понятия скорее описывают, чем объясняют. По отношению к аминам и эфирам сила акцепторов, характеризующаяся энтальпиями образования в газовой фазе, уменьшается в ряду $MCl_3 > MBr_3 > MI_3$ для M = Al, Ga, In. Подобным образом по отношению к фосфинам сила акцепторов уменьшается в ряду $GaCl_3 > GaBr_3 > GaI_3$. Однако по отношению к более «мягким» S-донорам Me_2S, Et_2S и C_4H_8S эта последовательность сохраняется только для AlX_3, в то время как для GaX_3 и InX_3 она становится обратной: $MI_3 > MBr_3 > MCl_3$. Такое же обращение порядка наблюдается, когда акцепторная способность конкретного AlX_3 сравнивается с соответствующим GaX_3: для N- и O-доноров порядок тот же — $AlX_3 > GaX_3$, а по отношению к S-донорам сравнительная акцепторная способность $GaX_3 > AlX_3$. Эти закономерности подчеркивают разнообразие факторов, которые влияют на прочность химической связи, и показывают, что не существует универсальных рядов донорной или акцепторной способности при изменении акцепторного атома, например:

по отношению к $MeCO_2Et$:

$$BCl_3 > AlCl_3 > GaCl_3 > InCl_3$$

по отношению к py:

$$AlPh_3 > GaPh_3 > BPh_3 \approx InPh_3$$

по отношению к py:

$$AlX_3 > BX_3 > GaX_3 \ (X = Cl,\ Br)$$

по отношению к Me_2S:

$$GaX_3 > AlX_3 > BX_3 \ (X = Cl,\ Br)$$

Закономерности более очевидны, когда акцепторный атом остается постоянным, а меняются присоединенные группы. Например, для всех изученных лигандов акцепторная способность уменьшается в ряду

$$MX_3 > MPh_3 > MMe_3 \ (M = B,\ Al,\ Ga,\ In)$$

Было также найдено, что доноры, содержащие галогенид-ионы (такие как X^- в AlX_4^- и GaX_4^-), более чем в два раза сильнее, чем любые нейтральные доноры, например X в M_2X_6 или N-, P-, O- и S-доноры в MX_3L [39]. Наконец, сложность факторов, влияющих на прочность таких связей, проявляется в необычной последовательности энтальпий диссоциации самих димеров M_2X_6 в газовой фазе. Например, ΔH°_{298}(дисс.) для Al_2Cl_6, Ga_2Cl_6 и In_2Cl_6 равны 126,8, 93,9 и 121,5 кДж · моль$^{-1}$ соответственно, энтропии диссоциации ΔS°_{298} равны 152,3, 150,4 и 136,0 Дж · К$^{-1}$ моль$^{-1}$.

Тригалогениды таллия намного менее устойчивы, чем тригалогениды более легких металлов 13-й группы, и химически сильно отличаются от них. Белый кристаллический TlF_3 (т. пл. 550 °C, с разложением) изоморфен β-BiF_3 (с. 523). Он не образует гидратов, но быстро гидролизуется до $Tl(OH)_3$ и HF. Он также не образует TlF_4^- в водном растворе, а соединения $LiTlF_4$ и $NaTlF_4$ имеют структуру, родственную флюориту CaF_2 (с. 120). В $NaTlF_4$ катионы имеют очень похожие радиусы (Na 0,116 нм, Tl 0,100 нм для КЧ 8) и разупорядочены в позициях ионов кальция (Ca 0,112 нм). В $LiTlF_4$ меньший размер иона лития (~0,083 нм для КЧ 8) способствует образованию сверхструктуры, в которой Li и Tl упорядочены в позициях Ca. Соединение Na_3TlF_6 имеет структуру криолита (с. 224).

Соединения $TlCl_3$ и $TlBr_3$ получают из водных растворов в виде устойчивых тетрагидратов. Обезвоживание $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ с помощью $SOCl_2$ дает безводный $TlCl_3$ (т. пл. 155 °C). Он имеет структуру типа YCl_3, которую можно описать как тип NaCl, где две трети катионов упорядоченно отсутствует.

Интересное соединение TlI_3 изоморфно NH_4I_3 и CsI_3 (т. 2, с. 183). Таким образом, оно содержит линейный I_3^--ион[1)] и является соединением Tl^I, а не Tl^{III}. Оно образуется в виде черных кристаллов при испарении раствора, содержащего эквимолярные количества TlI и I_2 в концентрированном водном растворе HI. Формула $Tl^I(I_3^-)$ в большей степени, чем $Tl^{III}(I^-)_3$ соответствует стандартным потенциалам восстановления $E^\circ(Tl^{III}/Tl^I) = +1{,}26$ В и $E^\circ(1/2I_2/I^-) = +0{,}54$ В, которые показывают, что незакомплексованный Tl^{III} склонен к быстрому и полному восстановлению до Tl^I ионом I^- в водном растворе. Тот же вывод получается при рассмотрении пары $I_3^-/3I^-$, для которой $E^\circ = +0{,}55$ В. Удивительно, однако, что в присутствии избытка I^- состояние Tl^{III} стабилизировано за счет образования комплекса

[1)] Отметим, что рентгеноструктурные данные сами по себе не исключают возможности того, что соединение представляет собой $[I{-}Tl^{III}{-}I]^+I^-$.

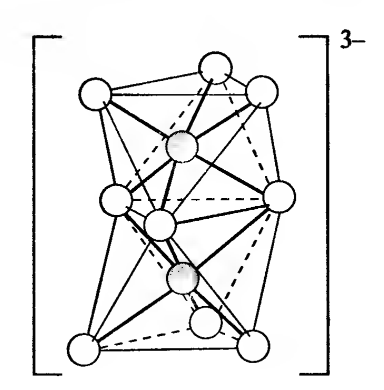


Рис. 7.9. Структура иона $[Tl_2Cl_9]^{3-}$. Две октаэдрические группы $TlCl_6$ объединены общей гранью: $Tl–Cl_t$ 0,254 нм, $Tl–Cl_\mu$ 0,266 нм. Расстояние Tl···Tl показывает отсутствие связи (0,281 нм, для ср. удвоенный радиус Tl^{III} равен 0,177 нм)

$$Tl^{I}I_3(тв) + I^- \rightleftharpoons [Tl^{III}I_4]^-$$

Более того, растворы TlI_3 в MeOH не дают полосы поглощения I_3^- в спектрах в видимой области, а при встряхивании с водным раствором Na_2CO_3 дают осадок Tl_2O_3, т.е.:

$$2TlI_3 + 6OH^- \rightleftharpoons Tl_2O_3 + 6I^- + 3H_2O$$

Это происходит отчасти благодаря очень низкой растворимости Tl_2O_3 ($2{,}5 \cdot 10^{-10}$ г · л$^{-1}$ при 25 °С) и отчасти из-за увеличения окислительной способности иода в щелочной среде за счет образования гипоиодита:

$$I_3^- + 2OH^- \rightleftharpoons OI^- + 2I^- + H_2O$$

В соответствие с этим даже KI_3 быстро обесцвечивается в щелочном растворе. Этот пример вновь напоминает о влиянии pH, растворимости и комплексообразования на стандартные потенциалы восстановления многих элементов.

Многочисленные тетраэдрические галогенокомплексы $[Tl^{III}X_4]^-$ (X = Cl, Br, I) были получены взаимодействием четвертичных аммониевых или арсониевых галогенидов с TlX_3 в неводных растворах. Октаэдрические комплексы $[Tl^{III}X_6]^{3-}$ (X = Cl, Br) также хорошо изучены. Биядерный комплекс $Cs_3[Tl_2^{III}Cl_9]$ представляет собой важный структурный тип, в котором два октаэдра $TlCl_6$ соединяются по грани, т.е. включают три мостиковых атома хлора (рис. 7.9). Такой же биядерный комплекс сохраняется, если Tl^{III} замещается на Ti^{III}, V^{III}, Cr^{III} и Fe^{III}, а также в $K_3W_2Cl_9$, $Cs_3Bi_2I_9$ и т.д.

Низшие галогениды галлия, индия и таллия

Подобно AlX (с. 223) GaF и InF известны как нестабильные частицы в газовой фазе. Другие моногалогениды более устойчивы. Соединения GaX можно получить в виде реакционноспособных сублиматов взаимодействием GaX_3 с металлическим Ga в соотношении 1 : 2. Устойчивость возрастает с увеличением размера аниона, и GaI плавится при 271 °С. Устойчивость еще более увеличивается при координации аниона. Например, AlX_3 дает $Ga^{I}[Al^{III}X_4]$. Подобным образом очень устойчивые «дигалогениды» $Ga^{I}[Ga^{III}Cl_4]$, $Ga[GaBr_4]$ и $Ga[GaI_4]$ могут быть получены нагреванием эквимолярных количеств GaX_3 и Ga или, что более удобно, галогенированием галлия стехиометрическим количеством Hg_2X_2 или HgX_2. Они образуют комплексы типа $[Ga^{I}L_4]^+[Ga^{III}X_4]^-$ с широким кругом N-, As-, O-, S- и Se-доноров. (См. также на с. 250 ареновые комплексы типа $[Ga^{I}(Ar)_n]^+[Ga^{III}X_4]^-$.) Отметим, однако, что комплекс с диоксаном $[Ga_2X_4(C_4H_8O_2)_2]$ действительно содержит Ga^{II} и связь Ga–Ga; например, хлорокомплекс представляет собой дискретную молекулу с расстоянием Ga–Ga 0,2406 нм (ср. с 0,2390 нм в $Ga_2Cl_6^{2-}$) [41]. Координация каждого атома галлия практически тетраэдрическая, и, как это ни удивительно, анион $Ga_2Cl_6^{2-}$ существует в заслоненной конформации, а не в заторможенной. Аналогично $[Ga_2I_4 \cdot 2L]$, где L относится к широкому кругу органических лигандов с N-, P-, O- и S-донорными атомами, содержат связь Ga–Ga, как показано методом колебательной спектроскопии [42].

Моногалогениды индия InX можно получить в виде красных кристаллов или прямо из простых веществ, или нагреванием металлического индия с HgX_2 при 320–350 °С. Они имеют структуру типа TlI (с. 230) с координацией атома In [1 + 4 + 2], а не гексагональной шестью атомами X, что приводит к довольно коротким контактам $In^{I}···In^{I}$ длиной 0,362, 0,356 и 0,357 нм соответственно для X = Cl, Br и I [43]. Наиболее устойчив InI, известны смешанные галогениды типа $In^{I}[Al^{III}Cl_4]$, $In^{I}[Ga^{III}Cl_4]$ и $Tl^{I}[In^{III}Cl_4]$. Имеются также сообщения о многочисленных промежуточных галогенидах и более или менее надежные предположения об их структурах, например $In^{I}[In^{III}X_4]$ для InX_2 (Cl, Br, I) и $In_3^{I}[In^{III}Cl_6]$ для In_2Cl_3. В отличие от хлорида In_2Br_3 имеет неожиданную структуру $[(In^+)_2(In^{II}{}_2Br_6)^{2-}]$ [44]. Известны также соединения In_4X_7, In_5X_7 (Cl, Br) и In_7Br_9. Во всех этих галогенидах наблюдаемая стехиометрия достигается за счет варьирования отношения In^{I} к In^{II} или In^{III}, т.е. $[(In^+)_5(InBr_4^-)_2(InBr_6^{3-})]$, $[(In^+)_3(In_2Br_6^{2-})\ Br^-]$ и $[(In^+)_6(InBr_6^{3-})(Br^-)_3]$ [45, 46]. Соединения, содержащие In^{II}, были неизвестны до 1976 г., когда были получены двухзарядные анионы $[In_2X_6]^{2-}$, имеющие структуру типа этана [47]:

$$2Bu_4NX + In_2X_4 \xrightarrow{\text{ксилол}} [NBu_4]_2^+[X_3In{-}InX_3]^{2-}$$
$$(X = Cl,\ Br,\ I)$$

Аналогичные соединения галлия, например $[NEt_4]_2 \cdot [Cl_3Ga{-}GaCl_3]$ стали известны раньше (с 1965 г.). Окисление $In_2X_6^{2-}$ галогенами Y_2 приводит к образованию моноядерных смешанных галогенидных комплексов InX_3Y^- и $InX_2Y_2^-$ ($X \neq Y = Cl$, Br, I) [48].

Таллий(I) — устойчивая степень окисления элемента в галогенидах (с. 218); некоторые их физические свойства приведены в табл. 7.7. Фторид TlF легко получается в реакции водного раствора HF с Tl_2CO_3. Он хорошо растворим в воде (в отличие от других TlX) и имеет искаженную структуру NaCl, в которой три пары расстояний Tl–F равны 0,259, 0,275 и 0,304 нм. Соединения TlCl, TlBr и TlI получают добавлением соответствующего галогенид-иона к подкисленным растворам растворимых солей Tl^I (например, перхлората, нитрата, сульфата). Соединения TlCl и TlBr имеют структуру CsCl (с. 84), что соответствует крупному катиону Tl^+. Обе соли (и TlI) светочувствительны (подобно AgX). Желтый TlI имеет необычную ромбическую слоистую структуру, родственную NaCl (рис. 7.10). При 175 °C или при 4,7 кбар он превращается в метастабильную красную кубическую форму с восемью соседними атомами иода на расстоянии 0,364 нм (тип CsCl). Это превращение сопровождается уменьшением объема на 3%. Дальнейшее действие давления продолжает уменьшать объем, и при давлении около 160 кбар, когда объем уменьшается примерно на 35%, соединение становится металлическим проводником с сопротивлением порядка 10^{-4} Ом · см при комнатной температуре и положительным температурным коэффициентом. Соединения TlCl и TlBr ведут себя аналогично. Все три соединения являются отличными изоляторами при нормальном давлении с незначительной проводимостью и шириной запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости, равной ~3 эВ (~300 кДж · $моль^{-1}$), а появление металлической проводимости связано, вероятно, с расширением и перекрыванием двух зон по мере сближения атомов [49].

Известно несколько других низших галогенидов таллия: $TlCl_2$ и $TlBr_2$ представляют собой $Tl^I[Tl^{III}X_4]$,

Таблица 7.7. Некоторые свойства TlX

Свойство	TlF	TlCl	TlBr	TlI
Т. пл., °C	322	431	460	442
Т. кип., °C	826	720	815	823
Цвет	Белый	Белый	Бледно-желтый	Желтый
Кристаллическая структура	Искаженный NaCl	CsCl	CsCl	См. текст
Растворимость, г на 100 г H_2O (°C)	80 (15°)	0,33 (20°)	0,058 (25°)	0,006 (20°)
$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж · $моль^{-1}$	−326	−204	−173	−124

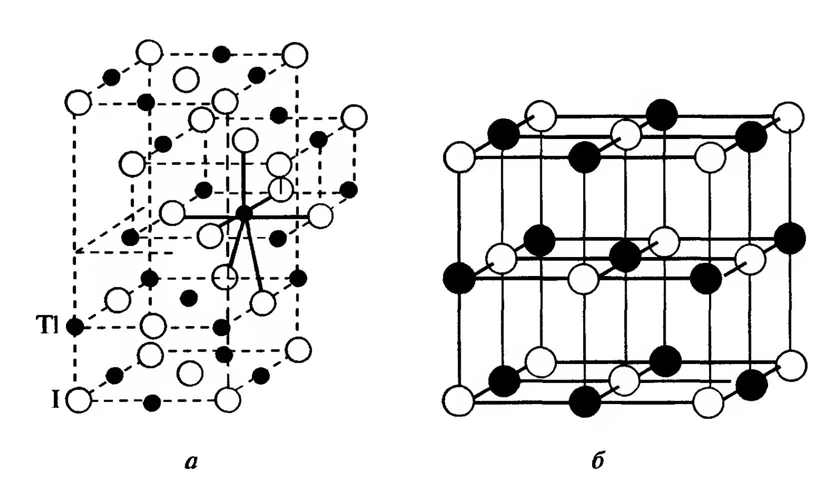


Рис. 7.10. Структура желтого TlI (*а*) и ее родство со структурой NaCl (*б*). Атом Tl имеет ближайшие окружение из 5 атомов иода в 5 вершинах октаэдра и 2I + 2Tl во второй координационной сфере. Один атом иода находится на расстоянии 0,336 нм, 4 — на расстоянии 0,349 нм и 2 — на расстоянии 0,387 нм, а одно из двух кратчайших расстояний Tl–Tl равно 0,383 нм. Красные формы InX (X = Cl, Br, I) имеют похожие структуры [43]

Tl_2Cl_3 и Tl_2Br_3 — $Tl^I_3[Tl^{III}X_6]$. Кроме того, известен Tl_3I_4, который образуется как промежуточное соединение при получении Tl^II_3 из TlI и I_2 (с. 228).

7.3.3. Оксиды и гидроксиды

Структурные соотношения между многочисленными кристаллическими формами оксида и гидроксида алюминия чрезвычайно сложны, однако они представляют исключительный научный интерес и огромную важность для технологии. Основные структурные типы перечислены в табл. 7.8. Известно также много промежуточных и родственных структур. Соединение Al_2O_3 существует в виде минерала корунда (α-Al_2O_3, $d = 4{,}0$ г·см$^{-3}$) и в виде наждака — гранулированной формы корунда, загрязненной оксидами железа и кремния. Благодаря высокой твердости (9 по шкале Мооса)[2], высокой температуре плавления (2045 °C), нелетучести (10^{-6} атм при 1950 °C), химической инертности и хорошим электроизоляционным свойствам он находит разнообразное применение в абразивах (включая зубную пасту), тугоплавких материалах и керамике, однако в основном его используют в электролитическом производстве металлического алюминия (с. 211). Крупные кристаллы, окрашенные примесями ионов других металлов, ценятся как драгоценные камни, например рубин (Cr^{III}, красный), сапфир ($Fe^{II/III}$, Ti^{IV}, голубой), восточный изумруд (?Cr^{III}/V^{III}, зеленый), восточный аметист (Cr^{III}/Ti^{IV}, фиолетовый) и восточный топаз (Fe^{III}, желтый). Многие из этих драгоценных камней получают в промышленности в большом количестве методом кристаллизации из расплава, впервые разработанным в конце XIX в. А. Вернейлем. Чистый α-Al_2O_3 получают в промышленности прокаливанием $Al(OH)_3$ или AlO(OH) при высокой температуре (~1200 °C). Он также образуется при сжигании алюминия или прокаливании его солей. α-Корунд имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру, образованную гексагональной плотнейшей упаковкой оксид-ионов, в которой атомы алюминия занимают две трети октаэдрических пустот (рис. 7.11) [6]. Такую же структуру α-M_2O_3 демонстрируют некоторые другие элементы с малыми размерами ионов M^{III} ($r = 0{,}062$–$0{,}067$ нм), например Ga, Ti, V, Cr, Fe и Rh[3].

Вторая модификация оксида алюминия — менее компактный кубический γ-Al_2O_3 ($d = 3{,}4$ г·см$^{-3}$). Он образуется при низкотемпературной дегидратации (ниже 450 °C) гиббсита γ-$Al(OH)_3$ или бемита γ-AlO(OH). Он имеет дефектную структуру типа

Таблица 7.8. Основные структурные типы оксидов и гидроксидов алюминия[а)]

Формула	Название минерала	Идеализированная структура
α-Al_2O_3	Корунд	ГПУ[б)] из ионов O, ионы Al занимают $^2/_3$ октаэдрических позиций
α-AlO(OH)	Диаспор	ГПУ из ионов O и OH с цепочками октаэдров, образующими слои, которые объединены водородными связями, атомы Al в определенных октаэдрических позициях
α-$Al(OH)_3$	Байерит	ГПУ из ионов OH, ионы Al занимают $^2/_3$ октаэдрических позиций
γ-Al_2O_3	–	КПУ[в)] из ионов O (дефектная шпинель), ионы Al в $21^1/_3$ из 16 октаэдрических и 8 тетраэдрических позиций
γ-AlO(OH)	Бемит	КПУ из ионов O и OH в пределах слоев; детали не ясны
γ-$Al(OH)_3$	Гиббсит (гидраргиллит)	КПУ из ионов OH в пределах слоев из $Al(OH)_6$, объединенных ребрами; октаэдры образуют вертикальные стопки посредством водородных связей

[а)] Греческие префиксы α- и γ- используются в литературе неоднозначно. Например, байерит иногда обозначают как β-$Al(OH)_3$, а гиббсит — как α-$Al(OH)_3$. Здесь приведены обозначения, принятые в Великобритании, которые используются Уэллсом [26] и подчеркивают структурные взаимосвязи между α-рядом с ГПУ и γ-рядом с КПУ. Многочисленные промежуточные кристаллические фазы, полученные частичной дегидратацией, обозначаются как γ, δ, ζ, η, θ, κ, κ', ρ, χ и т.д.

[б)] ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка.

[в)] КПУ — кубическая плотнейшая упаковка.

[2] По шкале Мооса твердость алмаза 10, а кварца — 7. При измерении твердости по Кнупу (кг·мм$^{-2}$) с помощью 100-граммового груза типичные значения таковы: алмаз — 7000, карбид бора — 2750, корунд — 2100, топаз — 1340, кварц — 820, твердая инструментальная сталь — 740.

[3] Для некоторых более крупных катионов ($r = 0{,}070$–$0{,}096$ нм) характерно образование структуры M_2O_3 (РЗЭ) типа C (т. 2, с. 557); например, для In, Tl, Sc, Y, Sm, последующих лантанидов и, как это ни странно, для Mn^{III} ($r = 0{,}065$ нм). Лантаниды La, Ce, Pr и Nd с более крупными катионами ($r = 0{,}106$–$0{,}100$ нм) образуют структуру M_2O_3 (РЗЭ) типа A (т. 2, с. 556).

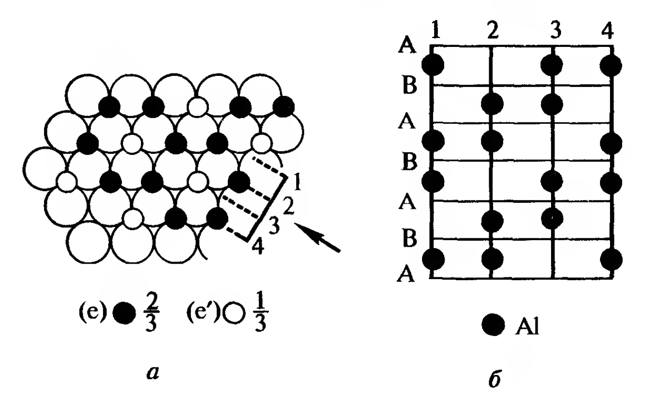


Рис. 7.11. Схематическое изображение структуры α-Al_2O_3: *а* — размещение ионов Al (●) в октаэдрических позициях между слоями ГПУ из оксид-ионов (○); *б* — последовательность расположения слоев из ионов Al (взгляд в направлении, указанном стрелкой на рис. *а*)

шпинели (с. 236), включающую гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку из 32 оксид-ионов, в которой неупорядоченно заняты $21^1/_3$ из 24 возможных катионных позиций (16 октаэдрических, 8 тетраэдрических). Эта структура служит основой так называемого активного оксида алюминия, последовательная дегидратация соединений γ-ряда приводит к материалам с открытой структурой, которые обладают ценными свойствами как катализаторы, носители катализаторов, ионообменники и хроматографические среды. Прокаливание γ-Al_2O_3 выше 1000 °C необратимо превращает его в более устойчивую и компактную α-форму ($\Delta H_{перех}$ = –20 кДж · моль$^{-1}$). Существует еще одна форма Al_2O_3 в виде защитной пленки на поверхности металла. Она имеет дефектную структуру типа NaCl, где ионы Al занимают две трети октаэдрических пустот (позиции Na) в ГЦК решетке. Возможно, наиболее остроумное и изощренное достижение в технологии алюминия — недавнее получение волокон из Al_2O_3, которые можно использовать в различных текстильных изделиях, покрывалах, бумаге и картоне. Возможности таких высокотемпературных инертных тканей обсуждаются в дополнении 7.4.

Диаспор α-AlO(OH) присутствует в некоторых глинах и боксите. Он устойчив в интервале 280–450 °C и может быть получен гидротермической обработкой бемита γ-AlO(OH) в 0,4%-ном водном растворе NaOH при 380 °C и 500 атм. Кристаллический бемит легко получается при нагревании аморфного студенистого белого осадка, который образуется при добавлении водного раствора NH_3 к холодным растворам солей алюминия. В α-AlO(OH) атомы O образуют гексагональную плотнейшую упаковку. Бесконечные цепи из сочлененных по ребрам октаэдров образуют слои, которые объединены водородными связями. Лежащая в основе структуры гексагональная плотнейшая упаковка обусловливает прямую дегидратацию диаспора до α-Al_2O_3 (корунд), который имеет ту же основу в виде ГПУ из атомов кислорода. Такая же структура у некоторых других α-MO(OH) (M = Ga, V, Mn и Fe). Она отличается от структуры бемита γ-AlO(OH), которая в целом не относится к плотнейшим упаковкам, хотя в пределах каждого слоя атомы кислорода образуют КПУ. Дегидратация при температурах до 450 °C протекает через ряд промежуточных фаз с образованием в конечном итоге кубического γ-Al_2O_3; гексагональная α-структура не может образоваться без существенной перестройки решетки при 1100–1200 °C, как указано выше (это относится также к γ-ScO(OH) и γ-FeO(OH)).

Байерит α-$Al(OH)_3$ не существует в природе, но может быть получен быстрым осаждением из щелочных растворов на холоду:

$$2[Al(OH)_4]^-(aq) + CO_2(г) \longrightarrow 2Al(OH)_3 + CO_3^{2-}(aq) + H_2O$$

Гиббсит (или гидраргиллит) γ-$Al(OH)_3$ — более устойчивая форма и может быть получен медленным осаждением из теплых щелочных растворов или выдерживанием α-формы в водном растворе алюмината натрия при 80 °C. И байерит (α), и гиббсит (γ) содержат слои состава $Al(OH)_3$, построенные из объединенных ребрами октаэдров $Al(OH)_6$, которые образуют пáры приблизительно плотноупакованных слоев из групп OH с атомами алюминия в двух третях октаэдрических пустот (рис. 7.12,*а*). Две кристаллические модификации различаются способом образования стопок из слоев. В случае α-$Al(OH)_3$ упаковка почти гексагональная плотнейшая, а в γ-форме группы OH нижнего слоя направлены к верхним группам OH нижнего слоя, как показано на рис. 7.12,*б*. Третья форма $Al(OH)_3$ — нордстрандит — образуется из желеобразного гидроксида при его старении в присутствии хелатирующих агентов, таких как этилендиамин, этиленгликоль или ЭДТА. В этом соединении расположение групп OH промежуточное между α- и γ-формами.

Как можно ожидать из описания структур (см. выше), гиббсит должен дегидратироваться до бемита при 100 °C или до безводного γ-Al_2O_3 при 150 °C, однако для образования α-Al_2O_3 требуется прокаливание при температуре выше 800 °C. Было разработано множество методик для получения катализаторов с различной реакционной и абсорбционной способностью, основанных на частичной дегидратации и постепенном восстановлении влагосодержания в системах Al/O/OH [1]. Помимо

Дополнение 7.4. Волокна из оксидов алюминия и циркония [50, 51]

Новое семейство легких неорганических волокон появилось в 1974 г., когда британский концерн ICI (Imperial Chemical Industries) объявил о начале производства «саффила» — волокон из Al_2O_3 и ZrO_2 в количестве 100 т в год. Компания «Дюпон» также разработала процесс получения волокон из α-Al_2O_3. Мировое производство волокнистого Al_2O_3 составляет около 1000 т в год. Волокна, не проявляющие заметного токсического действия (ср. с асбестом), имеют диаметр около 3 мкм (толщина человеческого волоса ~70 мкм) и очень однородны по всей длине (2–5 см). Волокна обладают микрокристаллической структурой (0,005–0,050 нм) и являются одновременно гибкими и прочными на разрыв. Они мягкие и шелковистые на ощупь. Из них можно изготавливать веревки, пряжу, одежду, одеяла, волокнистые маты, бумагу различной толщины, полужесткие и жесткие доски; формовкой в вакууме можно получить объекты любой требуемой формы. Площадь поверхности оксида алюминия в виде «саффила» составляет 100–150 $м^2 \cdot г^{-1}$ благодаря наличию между кристаллами мелких пор диаметром 0,002–0,010 нм, это улучшает его свойства как изолятора, фильтрационного материала и носителя катализаторов. Волокна выдерживают длительное нагревание до 1400 °С (Al_2O_3) или 1600 °С (ZrO_2) и невосприимчивы к действию горячих концентрированных щелочей и большинства горячих кислот, кроме концентрированных H_2SO_4 и H_3PO_4, а также водного раствора HF. Это уникальное сочетание свойств обусловливает использование оксидов алюминия и циркония в высокотемпературных установках, теплозащитных фильтрах, нагревательных батареях, температурных швах и изоляторах. Волокнистые оксиды алюминия и циркония также применяют для защиты термопар, в оболочках электрических кабелей, опорах нагревательных элементов, а также для высокотемпературного фильтрования коррозионных жидкостей. Оба оксида стабилизируют добавлением небольших количеств других неорганических оксидов, которые ингибируют разрушительный переход в другие кристаллические формы.

Оксид алюминия можно также использовать для увеличения прочности металлов. Расплавленные металлы (например, алюминий, магний, свинец) или их сплавы помещают в формы для литья, содержащие до 70% (по объему) волокон α-Al_2O_3. Например, армированный алюминий, содержащий 55% (по объему) волокна, в 4–6 раз жестче, чем неармированный алюминий, даже при 370 °С и в 2–4 раза лучше противостоит нагрузке. Потенциальные области применения, где требуется высокая структурная жесткость, термостойкость и легкость, — изготовление корпусов вертолетов, автомобильных и реактивных двигателей, аэрокосмических объектов, свинцовых батарей. Например, армированные композиты алюминия или магния могут со временем заменить бóльшую часть стали, используемой для кузовов автомобилей, без уменьшения безопасности, так как композиты имеют жесткость стали, но в три раза меньшую плотность.

Кроме производства стабилизированных волокон из Al_2O_3 выпускается также огромное количество сформованных из расплава стеклообразных волокон, содержащих примерно равные массовые доли Al_2O_3 и SiO_2. Они используются в основном для термоизоляции при температурах до 1400 °С. Их мировое производство превышает 20 тыс. т в год.

размера пор, площади поверхности и общей реакционной способности, основный характер поверхности уменьшается (а кислотные свойства возрастают) в следующей последовательности (как видно из значений pH изоэлектрической точки):

аморфный гидроксид алюминия	> γ-AlO(OH) бемит	> α-$Al(OH)_3$ байерит	> γ-$Al(OH)_3$ гиббсит	> γ-Al_2O_3
pH: 9,45 (изоэлектрическая точка)	9,45–9,40	9,20	–	8,00

Химия водных растворов алюминия и других металлов 13-й группы достаточно сложна. Акваионы проявляют кислотные свойства с $pK_a \approx 10^{-5}$, 10^{-3}, 10^{-4} и 10^{-1} соответственно для равновесия $[M(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [M(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+$ (M = Al, Ga, In, Tl). Химия растворов алюминия особенно широко изучалась благодаря его промышленному применению в установках для обработки воды, использованию во многих гигиенических средствах, возможной причастности к болезни Альцгеймера и вредному воздействию кислотных дождей, а также повсеместному использованию алюминиевой кухонной утвари [52–54]. Например, гидратированный сульфат алюминия (10–30 $г \cdot м^{-3}$) можно добавлять к мутной воде при pH 6,5–7,5, чтобы вызвать образование хлопьев коллоидов. Только для этой цели используется около 3 млн т вещества в год во всем мире. Подобным образом килотонные количества «$Al(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$» в виде концентрирован-

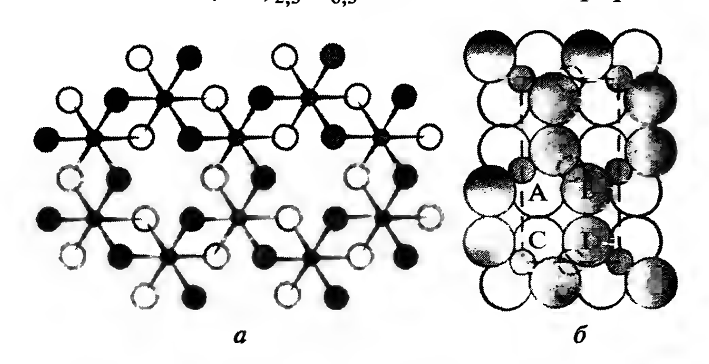


Рис. 7.12. Часть слоя $Al(OH)_3$ (идеализированного). Темные и светлые кружки означают группы OH выше и ниже плоскости из атомов Al. В α-$Al(OH)_3$ слои накладываются друг на друга, образуя приблизительно ГПУ (*а*). Структура γ-$Al(OH)_3$ показана в направлении, параллельном слоям (*б*). Группы OH, отмеченные C и D, расположены прямо под группами A и B. Шесть групп OH — A, B, C, D и B, D (позади B и D) образуют искаженную тригональную призму, связанную водородными связями

ных водных растворов (6 М) используются при производстве дезодорантов и антиперспирантов.

Использование спектроскопии ЯМР ^{27}Al (см. дополнение 7.5) — особенно ценный метод для изучения частиц, присутствующих в водном растворе солей алюминия [55]. Их состав существенно зависит от концентрации и pH, в их число входят моноядерные ионы $[Al(OH)_4]^-$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$. Последние частицы депротонируются далее с образованием $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$ и легко димеризуются через гидроксо-мостики в ионы $[(H_2O)_4Al(\mu\text{-}OH)_2Al(H_2O)_4]^{4+}$, т.е. $[H_8Al_2O_{10}]^{4+}$, которые найдены также в некоторых кристаллических солях. Высшие олигомеры, возможно, включают соответствующим образом гидратированные формы $[Al_3(OH)_{11}]^{2-}$, $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ и $[Al_8(OH)_{22}]^{2+}$. Особенно важная частица — подробно изученный 13-ядерный катион $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, имеющий хорошо известную структуру Кеггина $[AlO_4\{Al(OH)_2(H_2O)\}_{12}]^{7+}$ (т. 2, с. 348), в которой центральная тетраэдрическая группа AlO_4 окружена октаэдрами AlO_6, объединенными вершинами и ребрами. Этот почти сферический ион был также исследован методом РСА в кристаллическом $Na[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}](SO_4)_4 \cdot 13H_2O$.

Бинарные оксиды и гидроксиды галлия, индия и таллия изучены намного хуже. Система с галлием несколько напоминает систему с алюминием. Обобщающая схема превращений в этих системах представлена на рис. 7.13. В общем α- и γ-ряды имеют те же структуры, что и их двойники с алюминием. Наиболее устойчивая кристаллическая модификация — $\beta\text{-}Ga_2O_3$ (т. пл. 1740 °C) с уникальной кристаллической структурой, в которой оксид-ионы образуют искаженную КПУ, а ионы Ga^{III} занимают искаженные тетраэдрические и октаэдрические позиции. Структура обязана своей устойчивостью этим искажениям. Из-за низкой координации половины ионов Ga^{III} плотность на ~10% ниже, чем у α-формы (типа корунда). Предпочтительное КЧ 4 для иона Ga^{III}, хотя он крупнее, чем атом Al, может быть обусловлено влиянием поляризации d^{10}-оболочки. Подобное явление наблюдается и для Fe^{III}.

Оксид In_2O_3 имеет структуру M_2O_3 типа C (т. 2, с. 557), а InO(OH) (приготовленный гидротермальным методом из $In(OH)_3$ при 250–400 °C и 100–1500 атм) — деформированную структуру рутила (т. 2, с. 299), а не слоистую структуру AlO(OH) и GaO(OH). Кристаллический $In(OH)_3$ лучше всего

Дополнение 7.5. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{27}Al

Алюминий — очень удобный элемент для спектроскопии ЯМР, так как ^{27}Al имеет 100%-ную распространенность, что обеспечивает высокую чувствительность метода. Его магнитная восприимчивость составляет 0,206 по сравнению с ^1H и 1170 по сравнению с ^{13}C. Он также имеет высокую рабочую частоту (26,077 МГц при 100 МГц для ^1H) и большой интервал химических сдвигов δ (>300 м. д.). Ядерный спин равен 5/2, гиромагнитное отношение $\gamma = 6{,}9763$ рад · с$^{-1}$ · Тл$^{-1}$. Единственное неудобство — наличие ядерного квадрупольного момента ($Q = 0{,}149 \cdot 10^{-28}$ м^2), что приводит к заметному уширению полос для многих частиц. Самые узкие линии ($\omega_{1/2} \approx 2$ Гц) получены для высокосимметричных ионов, таких как $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Al(OH)_4]^-$. Однако нередко встречается ширина линий 1000 Гц и более, поэтому требуется использование специальных методик анализа кривых для получения требуемых параметров.

Как и следовало ожидать, химические сдвиги зависят от координационного числа (КЧ) и природы атомов, непосредственно связанных с алюминием. Металлоорганические частицы, содержащие связи Al–C, резонируют в слабом поле (высокая частота). Частицы с КЧ 3 имеют δ в пределах 275–220 м. д., с КЧ 4 — 220–140 м. д., с КЧ 5 — 140–110 м. д. Тетрагалогеноалюминаты AlX_4^- и $AlX_nY_{4-n}^-$, а также 4-кординационные аддукты с лигандами обычно имеют δ в пределах 120–50 м. д., за исключением иона AlI_4^-, который дает сигнал в более сильном поле, чем другие частицы алюминия (δ равен –26,7 м. д.). Для аддуктов с КЧ 5 δ находится в пределах 65–25 м. д., а для октаэдрических частиц — между +40 и –25 м. д. Типичные параметры для некоторых частиц, упомянутых в основном тексте, приведены ниже:

Частица	$[Al(OH)_4]^-$	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$	$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$
δ, м. д.	80	0,00 (стандарт)	4	12Al ~12; 1Al 625
$\omega_{1/2}$, Гц	10	2	500	8000; 25

Эти значения несколько зависят от концентрации, pH и температуры. Следует также отметить меньшую ширину линии для центрального симметричного четырехкоординированного атома алюминия в частице Al_{13} по сравнению с линиями двенадцати менее симметричных октаэдрически координированных атомов алюминия и возможность получить сравнительно точное значение δ для резонанса последних, несмотря на ширину линии около 8000 Гц.

Твердотельная спектроскопия ЯМР ^{27}Al широко используется в последние годы для изучения состава и строения алюмосиликатов (с. 330–338) и других кристаллических и аморфных соединений алюминия. В таких случаях используется метод вращения образца под магическим углом [55].

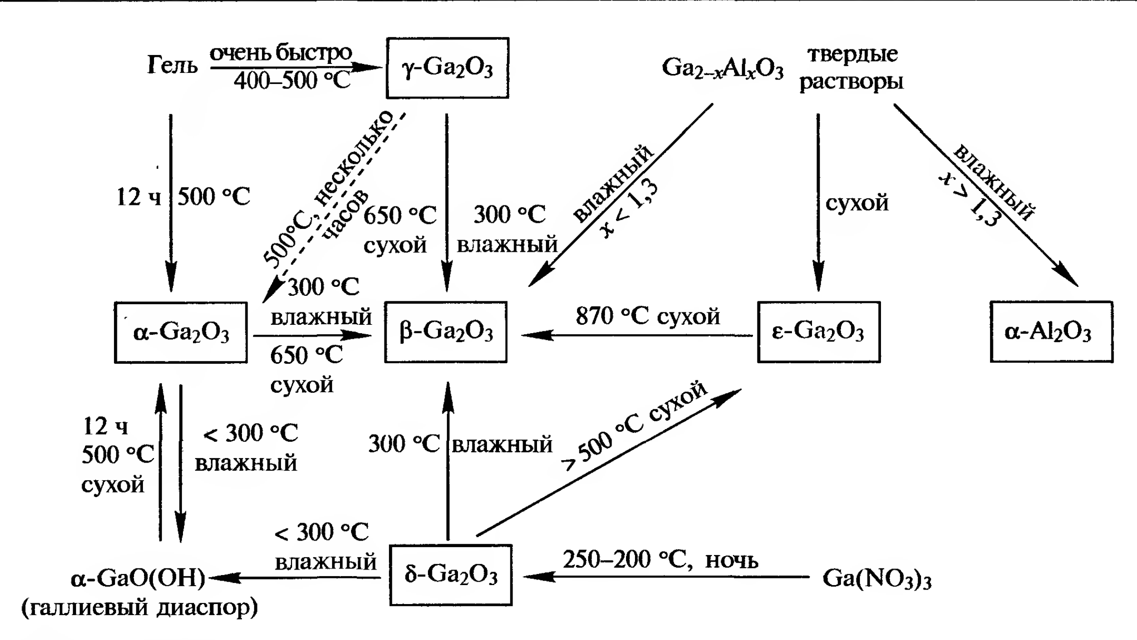


Рис. 7.13. Схема, иллюстрирующая взаимные переходы различных форм оксидов галлия и их гидратов. Переход (во влажном состоянии) фазы, обозначенной как $Ga_{2-x}Al_xO_3$, в β-Ga_2O_3 происходит только при $x < 1,3$; если $x > 1,3$, образуется структура α-Al_2O_3

получается при добавлении NH_3 к водному раствору $InCl_3$ при 100 °С и выдерживании осадка в течение нескольких часов при этой температуре. Он имеет простую структуру типа ReO_3, несколько искаженную за счет многочисленных водородных связей [26].

Таллий заметно отличается от других элементов 13-й группы. Оксид Tl^{I}_2O образуется в виде черных пластинчатых кристаллов при нагревании Tl_2CO_3 в N_2 при 700 °С (т. пл. 596 °С, $d = 10,36$ г · см$^{-3}$). Он гигроскопичен и при действии воды образует TlOH. Черно-коричневый $Tl^{III}_2O_3$ (т. пл. 716 °С, $d = 10,04$ г · см$^{-3}$) можно получить окислением $TlNO_3$ в водном растворе с помощью Cl_2 или Br_2 с последующим осаждением гидратированного оксида $Tl_2O_3 \cdot 1,5H_2O$ и высушиванием. Кристаллы имеют очень низкое электрическое сопротивление (например, $7 \cdot 10^{-5}$ Ом · см при комнатной температуре). Известен смешанный оксид Tl_3O_4 (черный), а также фиолетовый пероксид $Tl^{I}O_2$, который получают электролизом водного раствора Tl_2SO_4 и щавелевой кислоты на платиновых электродах. Гидроксид TlOH уже упоминался (с. 217).

7.3.4. Тройные и более сложные оксиды

В этом разделе обсуждается ряд чрезвычайно важных структурных типов, в которых алюминий вместе с другими (одним или несколькими) металлами образует смешанные оксидные фазы. Наиболее важные из них как с теоретической точки зрения, так и по промышленному применению — шпинель $MgAl_2O_3$ и родственные соединения, натриевый β-глинозем ($NaAl_{11}O_{17}$) и родственные фазы и алюминат трикальция ($Ca_3Al_2O_6$), который служит основной составной частью портландцемента. Каждое из этих трех соединений представляет фундаментальный интерес в химии твердого тела и каждое обладает свойствами, имеющими огромное значение для современных технологий. Алюмосиликаты описаны на с. 330, а алюмофосфаты — на с. 490.

Шпинели и родственные соединения [56]

Шпинели образуют большой класс соединений, чьи кристаллические структуры родственны собственно минералу шпинели $MgAl_2O_4$. Общая формула AB_2X_4; элементарная ячейка содержит 32 атома кислорода в почти правильной КПУ, т.е. формулу можно представить в виде $A_8B_{16}O_{32}$. В структуре нормальной шпинели (рис. 7.14) 8 атомов металла А занимают тетраэдрические позиции, а 16 атомов металла В — октаэдрические позиции. Можно считать, что структура образована чередующимися кубиками со структурами типа ZnS и NaCl. Два фактора определяют, какие комбинации атомов могут привести к образованию структуры типа шпинели: а) общий формальный катионный

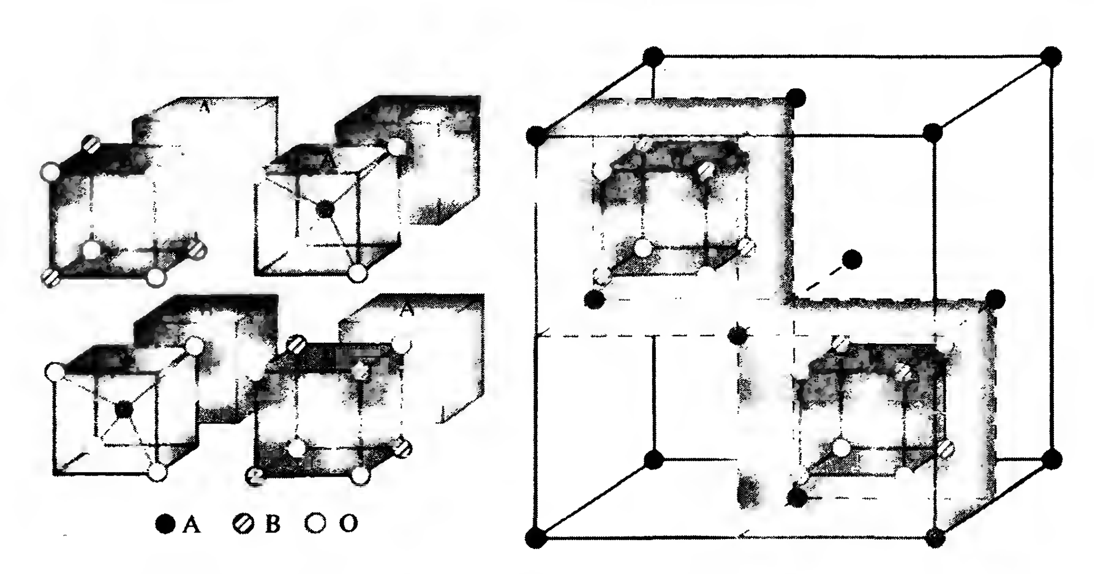


Рис. 7.14. Структура шпинели AB_2O_4. Можно считать, что элементарная ячейка состоит из восьми октантов, в которых чередуются тетраэдры AO_4 и кубы B_4O_4, как показано слева на рисунке. Четыре иона О расположены одинаково во всех восьми октантах и в целом образуют ГЦК решетку из 32 ионов, которые тетраэдрически координируют ионы А и октаэдрически — ионы В. В четырех октантах расположено 4 иона А, а в четырех других — 16 ионов В. На рисунке справа показана ГЦК из ионов А (●), при объединении двух соседних ячеек получается формула $A_8B_{16}O_{32}$. Для наглядности показаны только два куба B_4O_4

заряд, б) относительные размеры двух катионов по сравнению друг с другом и с анионом. Для оксидов с формулой AB_2O_4 баланс заряда достигается при трех комбинациях степеней окисления катионов: $A^{II}B_2^{III}O_4$, $A^{IV}B_2^{II}O_4$ и $A^{VI}B_2^{I}O_4$. Первая комбинация встречается наиболее часто; известны примеры для

A^{II} = Mg, (Ca); Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu;
Zn, Cd, (Hg); Sn

B^{III} = Al, Ga, In; Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; Rh

Анионами могут быть O, S, Se или Te. Большинство катионов A^{II} имеет радиус (при КЧ 6) в пределах 0,065–0,095 нм. Более крупные катионы, такие как Ca^{II} (0,100 нм) и Hg^{II} (0,102 нм) не образуют оксидных шпинелей. Радиус B^{III} обычно находится в пределах 0,060–0,070 нм, хотя Al^{III} (0,053 нм) меньше, а In^{III} (0,080 нм) обычно образует только сульфидные шпинели.

В качестве примеров шпинелей с другими комбинациями степеней окисления можно привести следующие:

$A^{IV}B_2^{II}X_4^{-II}$: $TiMg_2O_4$, $PbFe_2O_4$, $SnCu_2S_4$

$A^{VI}B_2^{I}X_4^{-II}$: $MoAg_2O_4$, $MoNa_2O_4$, WNa_2O_4

$A^{II}B_2^{I}X_4^{-I}$: $NiLi_2F_4$, $ZnK_2(CN)_4$, $CdK_2(CN)_4$

Многие из перечисленных соединений типа шпинели не обладают нормальной структурой, в которой атомы А находятся в тетраэдрических позициях (t), а В — в октаэдрических позициях (o). Вместо этого они образуют структуру обращенной шпинели, в которой половина атомов В занимает тетраэдрические позиции, а вторая половина атомов В и все атомы А распределены по октаэдрическим позициям, т.е. формулу можно записать в виде $(B)_t[AB]_oO_4$. Заселенность октаэдрических позиций может быть случайной или упорядоченной. Какую структуру (нормальную или обращенную) будет иметь данная шпинель, определяется следующими факторами: а) относительными размерами А и В, б) константами Маделунга для нормальной и обращенной шпинели, в) энергией стабилизации полем лигандов (т. 2, с. 456), г) эффектами поляризации или ковалентности [56].

Так, если бы значение имел только размер, можно было бы ожидать, что меньший катион будет занимать места с более низким координационным числом в соответствии с формулой $Al_t[MgAl]_oO_4$. Однако в самой шпинели бóльшая энергия решетки достигается в том случае, если катион с бóльшим зарядом (Al^{III}) занимает позиции с бóльшим координационным числом, в результате образуется нормальная шпинель $(Mg)_t[Al_2]_oO_4$. Еще один фактор нужно учитывать для таких шпинелей, как $NiAl_2O_4$, так как энергия стабилизации полем лигандов Ni^{II} значительно выше при октаэдрической координации по сравнению с тетраэдрической. Это приводит к почти равным энергиям нормальной и обращенной структур и выражается в почти полностью неупо-

рядоченном распределении всех катионов по всем возможным позициям: $(Al_{0,75}Ni_{0,25})_t[Ni_{0,75}Al_{0,25}]_oO_4$.

Говорят, что обращенные и неупорядоченные шпинели имеют дефектную структуру, потому что все кристаллографически идентичные позиции в элементарной ячейке не заняты одним катионом. Родственный тип дефектной структуры существует в валентно неупорядоченных шпинелях, где, например, катионы A^{II} в AB_2O_4 замещаются равным числом M^I и M^{III} соответствующего размера. Так, в самóй шпинели, формулу которой можно записать как $Mg_8Al_{16}O_{32}$, 8 ионов Mg^{II} (0,072 нм) могут быть заменены четырьмя ионами Li^I (0,076 нм) и четырьмя ионами Al^{III} (0,053 нм), образуя $Li_4Al_{20}O_{32}$, т.е. $LiAl_5O_4$. Это соединение имеет дефектную структуру шпинели, в которой две пятых ионов алюминия занимают все тетраэдрические позиции, т.е. $(Al_2^{III})_t[Li^IAl_3^{III}]_oO_8$. К числу соединений, которые имеют структуру шпинели с разупорядоченным расположением катионов, относятся $LiGa_5O_8$ и $LiFe_5O_8$. Разупорядочение тетраэдрических позиций наблюдается в $CuAl_5S_8$, $CuIn_5S_8$, $AgAl_5S_8$ и $AgIn_5S_8$; их формулы можно представить как $(Cu^IAl^{III})_t[Al_4^{III}]_oS_8$ и т.д. Валентное разупорядочение достигается также при полной замене атомов A^{II} на атомы M^I. Это требует замены половины атомов B^{III} на атомы M^{IV}, например $(Li^I)_t[Al^{III}Ti^{IV}]_oO_4$. Во многих кубических шпинельных фазах может быть достигнута еще бóльшая степень замещения катионов; примером служит $Li_5^IZn_8^{II}Al_5^{III}Ge_9^{IV}O_{36}$ (и аналогичные соединения Ga^{III} и Fe^{III}). Возможности здесь практически безграничны.

Сильная зависимость электрических и магнитных свойств соединений типа шпинели от состава, температуры и особенностей расположения катионов стала мощным стимулом для широкого изучения этих соединений в связи с нуждами производства твердотельных электронных устройств. Возможно, наиболее известны ферриты, в том числе необычное соединение магнетит Fe_3O_4 (т. 2, с. 409), который имеет структуру обращенной шпинели $(Fe^{III})_t[Fe^{II}Fe^{III}]_oO_4$. Напомним также, что γ-Al_2O_3 (с. 231) имеет дефектную структуру шпинели, в которой не все катионные позиции заняты; его формулу можно представить в виде $(Al^{III}_{21\frac{1}{3}}\square_{2\frac{2}{3}}O_{32})$. Родство со шпинелью $(Mg_8^{II}Al_{16}^{III}O_4)$ очевидно: 8 атомов Mg^{II} заменены на изоэлектронный эквивалент $5^1/_3$ Al^{III}. Этим объясняется, почему $MgAl_2O_4$ может образовывать непрерывный ряд твердых растворов с γ-Al_2O_3: ионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решетку, а атомы Al^{III} постепенно замещают атомы Mg^{II}. Электронейтральность достигается просто за счет 1 вакантной катионной позиции при замещении трех атомов Mg^{II} двумя атомами Al^{III}.

Натриевый β-глинозем и родственные фазы [57]

Натриевый β-глинозем приобрел огромное значение как твердый электролит, с тех пор как в 1967 г. Дж. Каммер и Н. Вебер из компании «Форд Моторс» открыли его высокую электропроводность. Соединение, которое имеет идеализированную формулу $NaAl_{11}O_{17}$ ($Na_2O \cdot 11Al_2O_3$) сначала считалось одной из форм Al_2O_3 и было названо β-глиноземом (1916 г.). Присутствие натрия сначала не обнаруживали или игнорировали. Теперь известно, что он имеет большое значение для устойчивости соединения. Рентгеноструктурный анализ показал, что структура соединения родственна структуре шпинели: не менее 50 из 58 атомов в элементарной ячейке расположено точно так же, как в шпинели. Крупные ионы Na находятся исключительно в неплотно упакованных слоях вместе с равным числом атомов кислорода, как показано на рис. 7.15. Эти слои находятся на расстоянии 1,123 нм друг от друга и разделены «шпинельными блоками». Плотноупакованные слои из ионов кислорода выше и ниже натрийсодержащих слоев являются зеркальными отражениями друг друга на расстоянии 0,476 нм и связаны друг с другом не только ионами Na, но и равным числом связей Al–O–Al. В зеркальной плоскости есть еще несколько позиций, которые могут физически включать ионы натрия, что делает возмож-

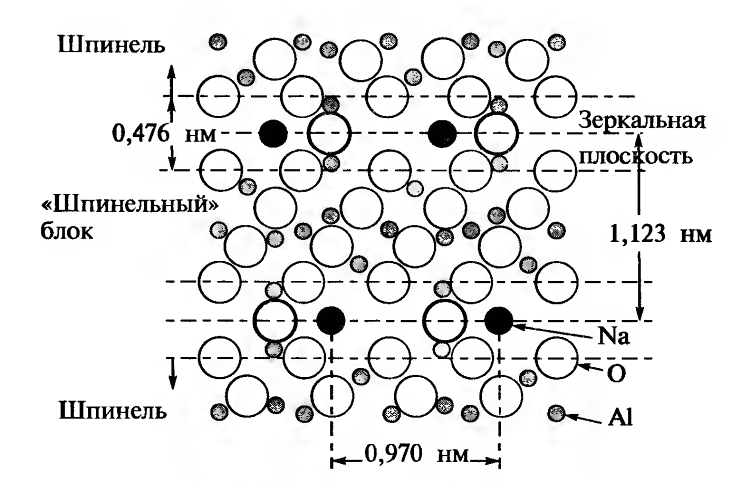


Рис. 7.15. Кристаллическая структура натриевого β-глинозема (см. текст). Этот разрез (плоскость, параллельная оси *c*) не показывает кратчайшие расстояния Na–Na

ным быструю двумерную диффузию ионов натрия в пределах базовой плоскости. Этим объясняется очень низкое сопротивление (~30 Ом · см). Структура может также включать дополнительные ионы натрия, и соединение, даже в виде монокристаллов, имеет много дефектов. Обычно оно содержит на 20–30% больше натрия, чем указано в идеализированной формуле, что компенсируется наличием дополнительных вакансий Al в «шпинельных блоках», соседних с зеркальными плоскостями, например $Na_{2,58}Al_{21,8}O_{34}$.

Натриевый β-глинозем можно получить, нагревая Na_2CO_3 (или $NaNO_3$, или NaOH) с любой модификацией Al_2O_3 или его гидратов до температуры ~1500 °C в запаянном платиновом сосуде для предотвращения потери Na_2O (в виде $Na + O_2$). В присутствии NaF или AlF_3 достаточно температуры 1000 °C. Натриевый β-глинозем плавится около 2000 °C (вероятно, инконгруэнтно) и имеет плотность $d = 3{,}25$ г · см$^{-3}$. Натрий может быть замещен на Li, K, Rb, Cu^{I}, Ag^{I}, In^{I} или Tl^{I} при нагревании с соответствующей расплавленной солью, а Ag^{I} можно заменить на NO^+ действием расплава $NOCl/AlCl_3$. Известно также соединение аммония; оксониевый β-глинозем можно получить при восстановлении соединения Ag^{I}. Подобным образом Al^{III} можно в ходе получения заменить на Ga^{III} или Fe^{III}, что дает соединения с идеализированными формулами $Na_2O \cdot 11Ga_2O_3$, $Na_2O \cdot 11Fe_2O_3$, $K_2O \cdot 11Fe_2O_3$ и т.д. Возможна также замена с изменением степени окисления, например, в натриевом β″-глиноземе $Na_{1+x}M_xAl_{11-x}O_{17}$, где M — двухзарядный катион Mg, Ni или Zn. Типичный состав — $Na_{1,67}Mg_{0,67}Al_{10,33}O_{17}$; избыточный заряд натрия компенсируется размещением двухзарядных или однозарядных катионов в позициях решетки, обычно занятых алюминием [58].

Не говоря уже об интересных структурных особенностях этих ионных твердых проводников, натриевый β-глинозем и родственные фазы широко используются в качестве проницаемых мембран в аккумуляторных батареях Na/S (т. 2, с. 34). Для них требуются мембраны, устойчивые на воздухе и легко пропускающие ионы натрия, но не пропускающие атомы натрия и серы, не реагирующие с расплавленными натрием и серой и не относящиеся к электронным проводникам. Не удивительно, что лишь несколько соединений могут конкурировать с натриевым β-глиноземом в этой области. При этом натриевый β″-глинозем имеет замечательное дополнительное свойство — способность обеспечивать быструю диффузию большинства катионов элементов периодической системы, в то время как сам натриевый β-глинозем ограничивается, в основном, однозарядными катионами. Действительно, β″-глиноземы — первое семейство твердых электролитов с высокой электропроводностью, которая обеспечивает быстрый перенос многозарядных катионов в твердом веществе [58].

Не имеет отношения к β- и β″ -глиноземам группа белых гигроскопичных алюминатов с высоким содержанием натрия, которые недавно были получены нагреванием Na_2O и Al_2O_3 в соответствующих стехиометрических соотношениях при 700 °C в течение 18–24 ч [59]. Соединение Na_5AlO_4, изоструктурное Na_5FeO_4, содержит изолированные тетраэдры $[AlO_4]$ с длинами связей Al–O 0,176–0,179 нм. Соединение $Na_7Al_3O_8$ отличается новой циклической структурой из шести тетраэдров AlO_4, объединенных вершинами и образующих 12-членный неплоский цикл. Соседние циклы объединены парами кислородных мостиков и формируют бесконечную цепь из чередующихся 12- и 8-членных колец с длинами связей $Al–O_\mu$ 0,175–0,179 нм и $Al–O_t$ 0,173–0,174 нм. Наконец, $Na_{17}Al_5O_{16}$ содержит дискретные цепочки, которые образованы пятью тетраэдрами AlO_4, сочлененными вершинами, с почти линейными углами (160° и 173°) у мостиковых атомов O и с различными длинами связей Al–O в интервале 0,170–0,180 нм. Следует отметить, что необычная формула $Na_{17}Al_5O_{16}$ (т.е. $Na_{3,4}AlO_{3,2}$) почти совпадает с Na_3AlO_3 и была бы стехиометрической, если бы цепи из тетраэдров AlO_4 были бесконечными.

Алюминат трикальция $Ca_3Al_2O_6$

Алюминат трикальция — важный компонент портландцемента. Тем не менее, несмотря на многочисленные попытки в течение 50 лет, его структура оставалась неизвестной до 1975 г. [60]. Теперь установлено, что основная структурная единица — 12-членный цикл $[Al_6O_{18}]^{18-}$ из шести объединенных тетраэдров $\{AlO_4\}$ (рис. 7.16). Элементарная ячейка содержит 8 таких циклов, окружающих полость радиуса 0,147 нм. Циклы удерживаются вместе ионами кальция, имеющими искаженное 6-координационное окружение, что дает структурную формулу $Ca_9Al_6O_{18}$. Довольно короткое расстояние Ca–O (0,226 нм) и наблюдаемое сжатие октаэдров $\{CaO_6\}$ могут свидетельствовать о некотором напряжении, что наряду с большими пустотами в решетке способствует быстрой реакции с водой. Продукт гидратации сильно зависит от температуры. Выше 21 °C образуется гексагидрат $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$, а ниже этой температуры получаются гидратированные алюминаты ди- и тетракальция, имеющие состав $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (5–9)H_2O$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (12–14)H_2O$. Это имеет огромное

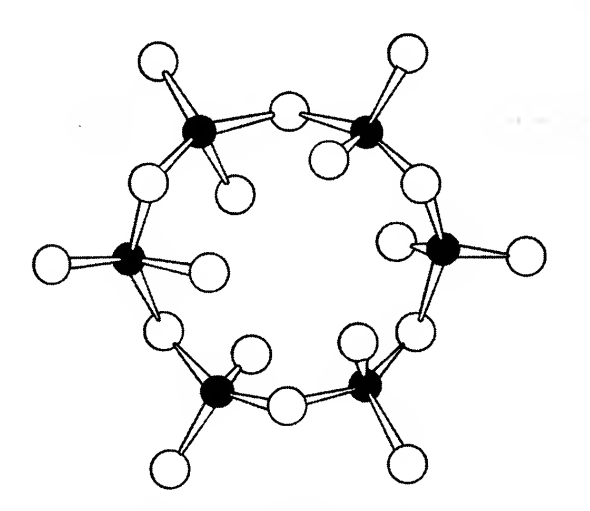


Рис. 7.16. Структура цикла $[Al_6O_{18}]^{18+}$ в $Ca_3Al_2O_6$ (т.е. $Ca_9Al_6O_{18}$). Все расстояния Al-O лежат в интервале 0,175±0,002 нм

значение для технологии цемента (см. дополнение 7.6), так как в отсутствие замедляющих добавок цемент быстро реагирует с водой, что приводит к резкому подъему температуры и мгновенному схватыванию, во время которого осаждаются различные гидраты алюминатов кальция и превращаются в густую труднообрабатываемую массу. Этого можно избежать добавлением 2–5% гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) в цементный клинкер. Он быстро реагирует с растворенными алюминатами в присутствии $Ca(OH)_2$ с образованием сульфата-алюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$, который значительно менее растворим, чем гидратированные алюминаты кальция; поэтому он осаждается в первую очередь и препятствует преждевременному застыванию.

Другая важная система, содержащая алюминаты кальция, присутствует в цементе с высоким содержание оксида алюминия (глиноземистый цемент). Это не портландцемент. Его изготавливают *плавлением* извести и боксита с небольшими количествами SiO_2 и TiO_2 в мартеновских печах при 1425–1500 °C. Можно использовать также вращающиеся печи с выпускными отверстиями для расплавленного цемента. Типичный аналитический состав глиноземистого цемента: примерно по 40% Al_2O_3 и CaO и примерно по 10% Fe_2O_3 и SiO_2. Наиболее важные соединения в таком цементе — $CaAl_2O_4$, $Ca_2Al_2SiO_7$ и $Ca_6Al_8FeSiO_{21}$. Схватывание и затвердевание глиноземистого цемента, вероятно, связано с образованием геля алюмината кальция, например $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$, и более основных $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$, хотя эти эмпирические формулы не дают информации об образующихся структурах. Наиболее примечательное свойство глиноземистого цемента — быстрое достижение очень высокой прочности (в течение суток). Длительное воздействие тепла и влажность могут привести к его повреждению, однако он проявляет выдающуюся устойчивость к коррозии морской водой и сульфатными рассолами или слабыми минеральными кислотами. Он также широко используется в качестве термостойкого цемента, выдерживающего температуру до 1500 °C.

7.3.5. Другие неорганические соединения

Халькогениды

При нормальной температуре из халькогенидов алюминия устойчивы только Al_2S_3 (белый), Al_2Se_3 (серый) и Al_2Te_3 (темно-серый). Их можно получить прямым взаимодействием простых веществ при температуре ~1000 °C. Все они быстро и полностью гидролизуются в водном растворе с образованием $Al(OH)_3$ и H_2X (X = S, Se, Te). Малый размер атома алюминия по сравнению с атомами халькогенов определяет тетраэдрическую координацию. Различные полиморфные модификации родственны вюрциту (гексагональному ZnS, т. 2, с. 531), в структуре которого две трети возможных позиций металла заняты упорядоченно (α) или неупорядоченно (β). Сульфид Al_2S_3 имеет также γ-форму, родственную γ-Al_2O_3 (с. 231). Совсем недавно новая высокотемпературная модификация Al_2S_3, структура которой содержит 5-координированные атомы алюминия, была получена прокаливанием α-Al_2S_3 при 550 °C [62]. В этой новой форме половина атомов Al имеют тетраэдрическую координацию (Al–S 0,223–0,227 нм), а остальные — тригонально-бипирамидальную с Al–S_{eq} 0,227–0,232 нм и Al–S_{ax} 0,250–0,252 нм.

Халькогениды галлия, индия и таллия более многочисленны. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено не менее дюжины различных структурных типов [63]. Эти соединения активно изучаются не только из-за их необычной стехиометрии, но и потому, что многие из них являются полупроводниками, полуметаллами, фотопроводниками или световыми излучателями; Tl_5Te_3 — низкотемпературный сверхпроводник (см. т. 2, с. 505 о высокотемпературных сверхпроводниках, включая $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10+x}$, который имеет одну из наиболее высоких температур перехода в сверхпроводящее

Дополнение 7.6. Портландцемент [61]

Название «портландцемент» было впервые использовано Дж. Аспдином в патенте 1824 г., потому что при смешивании с водой и песком этот порошок застывал в блок, напоминающий природный известняк, добываемый на полуострове Портланд (Англия). Два важных открытия, которые привели к получению прочного, стойкого, затвердевающего в воде цемента, не разрушающегося водой, были сделаны в XVIII и XIX вв. В 1756 г. Дж. Смитон, проводя эксперименты в связи со строительством маяка в Эддистоуне (Англия), выяснил важность использования извести, которая содержала примесь глины или сланца (т.е. алюмосиликаты). К началу 1800-х гг. стало ясно, что необходимо проводить обжиг при температуре спекания, чтобы получить клинкер, который, как теперь известно, содержит силикаты и алюминаты кальция. Первым значительным инженерным использованием портландцемента было строительство тоннеля под Темзой в 1828 г. Первый действительно высокотемпературный (1450–1600 °С) цемент был приготовлен в 1854 г. Технология была усовершенствована в 1899 г. внедрением вращающихся печей.

Основные соединения портландцемента — силикат дикальция Ca_2SiO_4 (26%), силикат трикальция Ca_3SiO_5 (51%), алюминат трикальция $Ca_3Al_2O_6$ (11%) и соединение тетракальция $Ca_4Al_2Fe_2^{III}O_{10}$ (1%). Главный компонент увлажненной цементной массы — гель тоберморита, образование которого можно представить следующими идеализированными уравнениями:

$$2Ca_2SiO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3CaO_2 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2$$

$$2Ca_3SiO_5 + 6H_2O \longrightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2$$

Адгезия частиц тоберморита друг к другу и к вкрапленным агрегатам отвечает за прочность цемента, которая обусловлена образованием связей –Si–O–Si–O.

Портландцемент получают прокаливанием смеси известняка (или мела, ракушечника и т.д.) с алюмосиликатами (песок, сланцы или глины) в строго контролируемых количествах, чтобы получился приблизительный состав 70% CaO, 20% SiO_2, 5% Al_2O_3, 3% Fe_2O_3. Присутствие Na_2O, K_2O, MgO и P_2O_5 нежелательно и должно быть ограничено. Сырой материал размалывают, пропускают через сита 200 меш* и затем нагревают во вращающихся печах до ~1500 °С для образования спеченного клинкера. Его вновь размалывают, пропускают через сита 325 меш и смешивают с 2–5% гипса. Среднего размера печь производит 1000–3000 т цемента в день, а самые крупные заводы — до 8000 т цемента в день. Масштаб производства виден из цифр, приведенных ниже в таблице для США. В 1990 г. Китай стал крупнейшим мировым производителем цемента (200 млн т в год). Общее мировое производство продолжает быстро расти: от 590 Мт в 1970 г. и 880 Мт в 1980 г. до почти 1200 Мт в 1990 г., из которых на долю Европы (включая европейскую часть бывшего Советского Союза) приходится примерно 40%

Производство портландцемента в США, млн т (Мт)

1890	1900	1910	1920	1930	1940	1950	1960	1970	1980	1990
0,057	1,45	13,1	17,1	27,5	22,2	38,5	56,0	66,4	68,2	70,0

* Меш — единица измерения, характеризующая плетеные проволочные сита (сетки); обозначает число отверстий на 1 линейный дюйм (25,4 мм); в нашей стране почти не применяется. — *Прим. перев.*

состояние, $T_c = 125$ K). Халькогениды, как и следует ожидать, исходя из положения элементов в периодической системе, далеки от ионных соединений, однако формальные степени окисления остаются удобным инструментом для подсчета электронов и проверки общего баланса заряда. Хорошо изученные соединения перечислены в табл. 7.9. Важно отметить следующее. Гексагональные α- и β-формы Ga_2S_3 изоструктурны аналогичным соединениям алюминия, а еще одна форма — γ-Ga_2S_3 — имеет родственную дефектную структуру сфалерита (кубический ZnS, цинковая обманка, т. 2, с. 531). Такая же структура найдена для Ga_2Se_3 и Ga_2Te_3, однако для более крупного атома In^{III} возможна также октаэдрическая координация. Соответствующие халькогениды Tl^{III} (Tl_2X_3) или не существуют, или не имеют достоверного подтверждения, возможно, из-за легкого восстановления до Tl^I (см. TlI_3, с. 228).

Сульфид GaS (желтый, т. пл. 970 °С) имеет гексагональную слоистую структуру со связями Ga–Ga (0,248 нм). Каждый атом галлия координован тремя атомами серы и одним атомом галлия. Последовательность слоев вдоль оси *c* ···SGaGaS, SGaGaS···, поэтому соединение можно считать примером соединения Ga^{II}. Структуры GaSe, GaTe, красного InS и InSe аналогичны. В отличие от них InTe, TlS (черный) и TlSe (черный, металлический) имеют структуры, которые можно формально представить как $M^I[M^{III}X_2]$. Каждый атом Tl^{III} имеет тетраэдрическое окружение из четырех атомов Se на расстоянии 0,268 нм. Тетраэдры соединены ребрами в бесконечные цепи вдоль оси *c* (см. схему). При этом каждый атом Tl^I находится

Таблица 7.9. Стехиометрия и структуры кристаллических халькогенидов элементов 13-й группы

Ga_2S	Ga_2Se	
GaS (желтый) — слоистая структура со связями Ga–Ga	GaSe (подобен GaS)	GaTe (подобен GaS)
Ga_4S_5		(Ga_3Te_2)
α-Ga_2S_3 (желтый) — упорядоченный дефектный вюрцит (гексагональный ZnS)		
β-Ga_2S_3 — дефектный вюрцит		
γ-Ga_2S_3 — дефектный сфалерит (кубический ZnS)	Ga_2Se_3 — дефектный сфалерит	Ga_2Te_3 — дефектный сфалерит
		Ga_2Te_5 — цепочки из соединенных {$GaTe_4$} плюс отдельные атомы Te
	In_4Se_3 — содержит группы $[(In^{III})_3]^V$: $In^I[In_3^{III}]Se_3$	In_4Te_3 — подобен In_4Se_3
InS (красный) — подобен GaS	InSe — искаженный NaCl, немного напоминает GaS	InTe — подобен TlSe (кубы и тетраэдры)
In_6S_7 — см. текст	In_6Se_7 — подобен In_6S_7	In_3Te_4
α-In_2S_3 (желтый) — кубический γ'-Al_2O_3	α-In_2Se_3 — дефектный вюрцит, но с 1/16 октаэдрических атомов In	α-In_2Te_3 — дефектный сфалерит (кубический ZnS)
β-In_2S_3 (красный) — дефектная шпинель γ-Al_2O_3	β-In_2Se_3 — упорядоченный дефектный вюрцит (гексагональный ZnS)	β-In_2Te_3
		In_3Te_5
		In_2Te_5
Tl_2S (черный) — искаженная слоистая структура CdI_2 (Tl^I образует три связи)		
Tl_4S_3 — цепочки из соединенных тетраэдров {$Tl^{III}S_4$} $(Tl^I)_3[Tl^{III}S_3]$	Tl_5Se_3 — сложная структура типа Cr_5B_3	Tl_5Te_3 — слоистая структура Cr_5B_3, КЧ Tl принимает значения до 9, а Te — до 10
TlS (черный) — подобен TlSe, $Tl^I[Tl^{III}S_2]$	TlSe (черный) — цепочки из тетраэдров {$Tl^{III}Se_4$}, объединенных ребрами $Tl^I[Tl^{III}Se_2]$	TlTe — вариант W_5Si_3 (сложная)
[Tl_2S_3 неизвестен]	Tl_2Se_3	(Tl_2Te_3)
TlS_2 — полисульфид Tl^I		
Tl_2S_5 (красная и черная формы) — полисульфид Tl^I		
Tl_2S_9 — полисульфид Tl^I		

между этих цепей и окружен искаженным кубом из восьми атомов Se на расстоянии 0,342 нм. Этим объясняется заметная анизотропия свойств, особенно металлическая электропроводность в плоскости (001) и полупроводниковые свойства вдоль оси *c*. Подобные тетраэдры {$GaSe_4$} обнаружены в $Cs_{10}Ga_6Se_{14}$, который был получен в виде прозрачных бледно-желтых кристаллов при нагревании эквимолярной смеси GaSe и Cs в условиях тщательно контролируемой температуры. Соединение содержит беспрецедентные комплексные анионы конечного размера $[Se_2Ga(\mu\text{-}Se_2Ga)_5Se_2]^{10-}$, имеющие длину 1,900 нм [64].

Сульфид In_6S_7 (и изоструктурный ему In_6Se_7) имеет удивительную структуру, включающую два отдельных блока из атомов серы, образующих почти КПУ, которые повернуты относительно друг друга на 61° вокруг оси *b*. Атом In имеет октаэдрическую координацию. Формулу соединения можно записать как $In^I(In_2^{III})^{IV}In_3^{III}S_7^{-II}$. Имеются также многочисленные тройные сульфиды In/Tl, в которых In^I замещен на Tl^I, например: $Tl^IIn_5^{III}S_8$, $Tl^IIn_3^{III}S_5$, $Tl^IIn^{III}S_2$, $Tl_3^IIn^{III}S_3$, $Tl^I(In_2^{III})_2^{IV}In^{III}S_6$, $Tl_3^IIn^IIn_4^{III}S_8$ и $Tl^I(In_2^{III})^{IV}In_3^{III}S_7$ [64a].

Кристаллические структуры In_4Se_3 и In_4Te_3 можно в первом приближении отнести к $In^I[In_3]^V(X^{-II})_3$, однако соединения на самом деле не содержат отдельных ионов. Трехатомная группировка $[In^{III}–In^{III}–In^{III}]$ изогнута, угол у центрального атома составляет 158°, а расстояния In–In равны 0,279 нм (ср. с 0,324–0,326 нм в металлическом индии). Однако в структуре можно также различить отдельные неплоские пятичленные гетероциклы, образован-

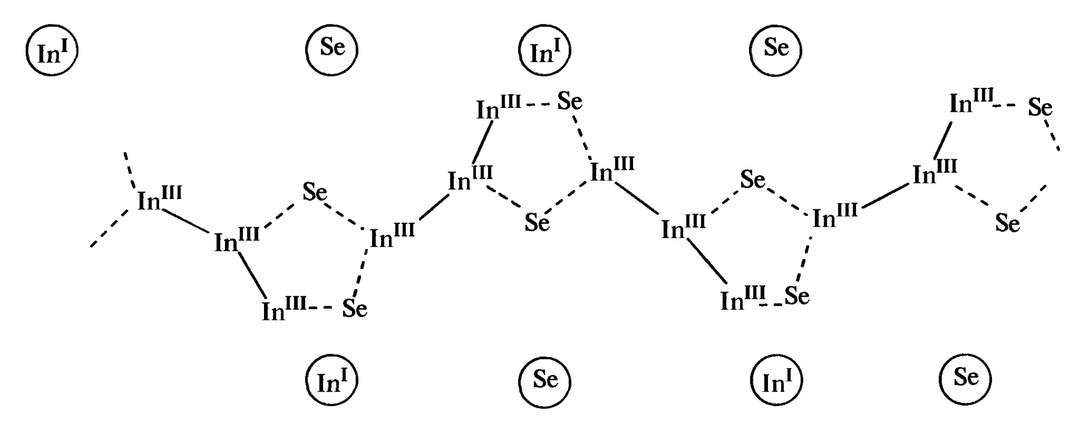


Рис. 7.17. Схематическая структура In_4Se_3

ные путем объединения двух атомов индия из одной группировки $\{In_3\}$ с концевым атомом индия из соседней группировки $\{In_3\}$ через два мостиковых атома селена (или теллура). В целом структуру можно схематически представить так, как показано на рис. 7.17. Среднее расстояние In^{III}–Se 0,269 нм, а наиболее короткий контакт In^{I}–Se 0,297 нм. Группировку $[In_3^{III}]^{V}$ можно сравнить с изоэлектронной частицей $[Hg_3^{II}]^{II}$. Соединение Tl_4S_3 с такой же стехиометрией, как In_4X_3, имеет другую структуру, в которой цепи из тетраэдров $\{Tl^{III}S_4\}$ с общими вершинами со стехиометрией $[TlS_3]$ связаны через атомы Tl^{I}. Внутри цепей расстояние Tl^{III}–S равно 0,254 нм, а расстояния Tl^{I}–S лежат в интервале 0,290–0,336 нм. Сравнение формального описания двух структур $In^{I}[(In_3^{III})]^{V}(Se^{-II})_3$ и $(Tl^{I})_3[Tl^{III}S_3]^{-III}$ вновь иллюстрирует увеличивающуюся склонность более тяжелого атома к проявлению степени окисления +1. Эта закономерность наблюдается и в полисульфидах $Tl^{I}S_2$, $Tl^{I}_2S_5$ и $Tl^{I}_2S_9$, уже упомянутых на с. 241.

Соединения, содержащие связи с N, P, As, Sb или Bi

Бинарные соединения металлов 13-й группы с элементами 15-й группы (N, P, As, Sb, Bi) менее разнообразны по структурам, чем халькогениды, однако они нашли широкое технологическое применение в качестве III–V-полупроводников, изоэлектронных с кремнием и германием (ср. с BN, который изоэлектронен углероду, с. 198). Структуры соединений элементов 13-й и 15-й групп обобщены в табл. 7.10. Все они относятся к типу кубического ZnS, кроме нитридов алюминия, галлия и индия, которые, вероятно, более ионные (менее ковалентные или металлические), чем остальные. Таллий не образует простых соединений $M^{III}X^{V}$. Известны взрывчатый черный нитрид Tl^{I}_3N и азиды $Tl^{I}N_3$ и $Tl^{I}[Tl^{III}(N_3)_4]$. Имеются сообщения о фосфидах Tl_3P, TlP_3 и TlP_5, однако эти соединения не были подробно изучены. С мышьяком, сурьмой и висмутом таллий образует сплавы и интерметаллические соединения Tl_3X, Tl_7Bi_2 и $TlBi_2$.

Таблица 7.10. Структуры соединений MX элементов 13-й и 15-й групп [a]

X ↓ M →	B	Al	Ga	In
N	L, S	W	W	W
P	S	S	S	S
As	S	S	S	S
Sb	–	S	S	S

[a] L — слоистая структура BN (с. 199); S — сфалерит (цинковая обманка), кубический ZnS (т. 2, с. 531); W — вюрцит, гексагональный ZnS (т. 2, с. 531).

Полупроводники III–V-типа можно получить прямой реакцией простых веществ при высокой температуре и при высоком давлении, если необходимо. Некоторые свойства соединений алюминия приведены в табл. 7.11, из которой видна склонность к понижению температуры плавления и ширины запрещенной зоны E_g с ростом атомного номера.

Аналогичные соединения галлия и индия (серые или имеющие полуметаллический вид) демонстрируют подобные характеристики (табл. 7.12). Эти данные можно сравнить с данными для кремния, германия, олова и свинца на с. 352 и для изоэлектронных соединений цинка, кадмия и ртути с серой, селеном и теллуром (т. 2, с. 531), которые относятся к полупроводникам типа II–VI. Кроме того, получены GaN (реакцией галлия и NH_3 при 1050 °C) и InN (азотированием In_2O_3 действием NH_3 при 630 °C). Нитриды проявляют возрастающую химическую активность: AlN инертен к действию кислот и щелочей, GaN разлагается щело-

Таблица 7.11. Некоторые свойства соединений алюминия с элементами 15-й группы

Свойство	AlN	AlP	AlAs	AlSb
Цвет	Бледно-желтый	Желтый	Оранжевый	–
Т. пл., °С	>2200 разл.	2000	1740	1060
E_g, кДж · моль$^{-1}$ [а)]	411	236	208	145

[а)] Ширина запрещенной зоны между верхней границей (заселенной) валентной зоны и нижней границей (свободной) зоны проводимости (с. 313). Чтобы перевести кДж · моль$^{-1}$ в эВ, нужно разделить число на 96,485.

Таблица 7.12. Сравнение некоторых полупроводников типа III–V

Свойство	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
Т. пл., °С	1465	1238	712	1070	942	525
E_g, кДж · моль$^{-1}$ [а)]	218	138	69	130	34	17

[а)] См. примечание к табл. 7.11.

чами, но не разлагается кислотами, а InN разлагается и кислотами, и щелочами. Большинство других соединений типа III–V медленно разлагаются во влажном воздухе. Например, AlP превращается в $Al(OH)_3$ и PH_3. Поэтому полупроводниковые устройства должны быть полностью изолированы для предотвращения взаимодействия с атмосферой. Полупроводники типа III–V расширяют диапазон свойств по сравнению с кремнием и германием, смешивание их в тройных фазах позволяет плавно менять ширину запрещенной зоны, подвижность носителей заряда и другие характеристики. Некоторые из областей применения рассмотрены в дополнении 7.7.

Другие соединения, содержащие связи Al–N или Ga–N, включая гетероциклические и кластерные металлоорганические соединения, обсуждаются в разд. 7.3.6.

Некоторые соединения с необычной стереохимией

Хотя утверждение, что для металлов 13-й группы преобладает тетраэдрическая и октаэдрическая координация, остается справедливым, растет многообразие соединений с необычной стереохимией, стабилизированной за счет тщательного подбора подходящих электронных и геометрических факторов. Ниже приведены некоторые примеры.

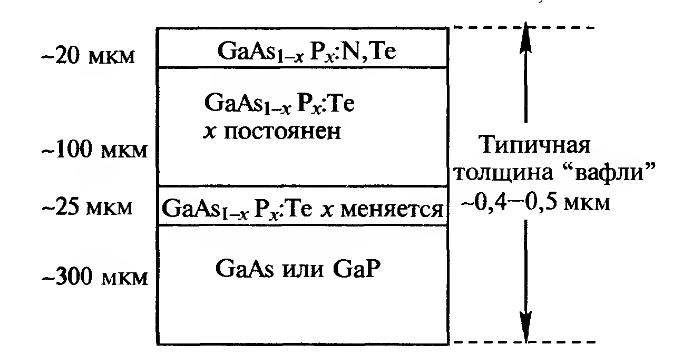
Плоско-тригональная координация алюминия обнаружена в «анионах» $[AlSb_3]^{6-}$ в составе соединения $[Cs_6K_3Sb(AlSb_3)]$, которое образуется при нагревании стехиометрической смеси 6Cs, 3KSb и AlSb в запаянной ниобиевой ампуле при 677 °С [65]. Подобным методом получают и соединение галлия. Плоские анионы располагаются между колонками из конденсированных икосаэдров $(Cs_6K_{6/2})^{9+}$, в центре которых, в свою очередь, находятся оставшиеся отдельные одноатомные анионы Sb^{3-}.

В молибдате индия $In_{11}Mo_{40}O_{62}$, полученном нагреванием соответствующей смеси индия, молибдена и MoO_2 при 1100 °С, найдены ранее неизвестные квазилинейные цепочечные катионы In_5^{7+} и In_6^{8+} в каналах между конденсированными кластерами из октаэдров Mo_6 [66]. Расстояния внутри цепочек равны 0,262–0,266 нм для In_5^{7+} и 0,265–0,269 нм для In_6^{8+} (самые короткие расстояния In–In из известных на сегодняшний день; ср. с 0,325 и 0,337 нм в металлическом индии и 0,333 нм — кратчайшие расстояния между атомами соседних цепочек в молибдате). Углы внутри цепочек равны 158° и 163° соответственно. Если считать, что каждый атом индия координирован соседними атомами индия и кислорода, состав цепочки можно записать как $[In^{2+}(In^{+})_nIn^{2+}]$, $n = 3, 4$.

Квадратно-пирамидальная координация In^{III} (КЧ 5) обнаружена в некоторых индийорганических соединениях, таких как аддукт с 2-метиламинопиридином $[MeIn\{MeN\overline{C(CH)_4N}\}_2]$ [67] (ср. с $InCl_5^{2-}$, с. 227). Менее известная плоско-пентагональная координация найдена для группы $InMn_5$ в двухзарядном анионе $[(\mu^5\text{-}In)\{Mn(CO)_4\}_5]^{2-}$, который легко получается действием на $InCl_3$ карбонильного кластерного соединения марганца $K_3[Mn_3(\mu\text{-}CO)_2(CO)_{10}]$ [68]. Среднее расстояние Mn–Mn в охватывающем плоско-пентагональном «лиганде» $\{Mn(CO)_4\}_5$ равно 0,317 нм; среднее расстояние

Дополнение 7.7. Применение полупроводников типа III–V

Девять соединений, которые алюминий, галлий и индий образуют с фосфором, мышьяком и сурьмой, активно изучались, так как они нашли широкое применение в электронной промышленности, особенно в устройствах, преобразующих электрическую энергию в световую и наоборот. Например, на их основе изготавливают светодиоды, знакомые всем по карманным калькуляторам, наручным часам и буквенно-цифровым дисплеям многих приборов. Они используются также в диодах, излучающих в ИК области, инжекторных лазерах, инфракрасных детекторах, фотокатодах и фотоумножительных трубках. Разработана очень элегантная химическая твердофазная технология, в которой кристаллы с нужными свойствами осаждают, подвергают травлению и модифицируют, получая соответствующие электрические схемы. В настоящее время на рынке светодиодов для буквенно-цифровых и графических дисплеев главное место занимает тройная система $GaAs_{1-x}P_x$ (первое сообщение о ней появилось в 1961 г.). Используют эпитаксиальное выращивание $GaAs_{1-x}P_x$ на монокристальном субстрате из GaAs или GaP методом химического осаждения из газовой фазы. В промышленных масштабах получают кристаллические платы размером до 20 $см^2$. Цвет испускаемого излучения определяется шириной запрещенной зоны E_g. Для самого́ GaAs $E_g = 138$ кДж · $моль^{-1}$, что соответствует инфракрасной области ($\lambda = 870$ нм). Это значение возрастает до 184 кДж · $моль^{-1}$ для $x \approx 0{,}4$, что соответствует красному излучению ($\lambda = 650$ нм). Для $x > 0{,}4$ E_g продолжает возрастать, пока не становится равной 218 кДж · $моль^{-1}$ для GaP (зеленый, $\lambda = 550$ нм). Выпускаемые промышленностью желтые и зеленые светодиоды содержат дополнительную изоэлектронную примесь азота для повышения эффективности превращения. Схематический разрез типичной эпитаксиальной платы из $GaAs_{1-x}P_x$, легированного теллуром и азотом, показан на диаграмме. Теллур (который имеет один дополнительный валентный электрон на атом по сравнению с мышьяком и фосфором) наиболее широко используется в качестве легирующей добавки, дающей в системе n-примеси с концентрациями 10^{16}–10^{18} атомов в $см^3$ ($(0{,}5–50) \cdot 10^{-4}\%$). Затем формируется p–n-переход за счет диффузии в кристалл цинка (на 1 электрон меньше, чем у галлия) в аналогичных концентрациях.



Одна из наиболее современных областей применения — создание полупроводниковых лазеров. В обычных оптических лазерах свет поглощается за счет электронных переходов в широкую зону, которая расположена выше верхнего уровня лазера, а затем электроны «падают» на этот уровень путем безызлучательного перехода. В отличие от них, излучение в полупроводниковом лазере зарождается в области p–n-перехода и связано с переходом инжектированных электронов и дырок между нижними уровнями зоны проводимости и самыми верхними уровнями валентной зоны. (Примесные уровни также могут использоваться.) Эффективность таких полупроводниковых инжекторных лазеров намного выше, чем лазеров с оптической накачкой, а сами устройства намного меньше по размеру. Они также легче поддаются модуляции. Как видно из ширины запрещенной зоны (с. 243), длина волны излучения находится в видимой или ближней инфракрасной области. Гетероструктурные лазеры, основанные на системе $GaAs–Al_xGa_{1-x}As$ были первыми инжекторными лазерами, долгое время работающими при температуре 3000 K и выше (1970 г.).

В этих двух типах устройств, а именно светодиодах и инжекторных лазерах, электрическая энергия превращается в световую. Обратный процесс превращения световой энергии в электрическую (фотопроводимость и фотоэлектрический эффект) также успешно осуществляется с помощью полупроводниковых систем типа III–V. Например, соединение InSb с узкой запрещенной зоной используется как фотопроводящий инфракрасный детектор, а некоторые соединения активно изучаются с целью применения для превращения солнечного света в электроэнергию. Максимальный поток фотонов в солнечном свете соответствует интервалу энергий 75–95 кДж · $моль^{-1}$, где перспективен GaAs, хотя другие факторы делают в настоящее время более привлекательными ячейки на основе $Cu_2S–CdS$.

In–Mn составляет 0,265 нм, а атом индия отстоит лишь на 0,0046 нм от средней плоскости, проведенной через пять атомов Mn. Отметим также, что лиганд изолобален циклопентадиенилу C_5H_5.

Пентагонально-бипирамидальная координация In^{III} (КЧ 7) обнаружена в хлороиндиевом комплексе с 1,4,7-триазациклононантриуксусной кислотой, $\{-(CH_2)_2\overset{|}{N}(CH_2CO_2H)\}_3]$ (LH_3) [69]. В нейтральном монопротонированном 7-координационном комплексе [InCl(LH)] атом хлора и один из атомов азота находятся в аксиальных позициях

(угол Cl–In–N 168°), два других атома азота и три карбоксилатных атома кислорода образуют пентагональную плоскость. Интерес к таким соединениям связан с использованием γ-активного изотопа ^{111}In ($E_\gamma = 173{,}247$ кэВ, $t_{1/2} = 2{,}81$сут) в качестве радиоактивной метки в моноклональных антителах для диагностики опухолей. Интересно, что семикоординационный кристаллический комплекс превращается в водном растворе в устойчивые шестикоординационные частицы. Получены и другие 7-координационные макроциклические комплексы In^{III}, которые могут найти радиофармацевтическое применение, включая [InL], где L — триацетат тетраазамакроцикла, показанного на рис. 7.18,*а* [70]. В этом случае координационный полиэдр — тригональная призма с шапкой, образованной карбоксилатным атомом кислорода над одной квадратной гранью, как показано схематично на рис. 7.18,*б*.

Недавно были также изучены кластеры индия, в основном в интерметаллических соединениях. Так, фаза Цинтля Rb_2In_3 (получаемая прямой реакцией между двумя металлами при 1530 °С) включает слои, состоящие из октаэдрических кластеров *клозо*-In_6, объединенных в слои через *экзо*-связи с участием четырех копланарных вершин [71]. Эти четыре атома In, таким образом, связаны с пятью соседними атомами In, расположенными в вершинах квадратной пирамиды, в то время как остальные два (в *транс*-позициях) атома In в кластере In_6 образуют лишь четыре связи с ближайшими атомами индия в том же кластере. Соединение Cs_2In_3 ему изоструктурно. Интерметаллическое соединение $K_3Na_{26}In_{48}$ (синтезированное из простых веществ в запаянных ниобиевых ампулах при 600 °С) имеет более сложную структуру, в которой индий образует и *клозо*-икосаэдрические кластеры In_{12}, и гексагональные антипризматические кластеры In_{12} [72]. Все различные кластеры In_{12} соединены друг с другом двенадцатью *экзо*-связями, образуя ковалентную трехмерную сетку (In–In 0,291–0,315 нм), а в центрах гексагональных антипризм In_{12} находятся дополнительные атомы натрия. Фаза обладает еще несколькими интересными особенностями, об этом стоит почитать в оригинальной английской статье.

7.3.6. Металлоорганические соединения

Известно много алюминийорганических соединений, содержащих 1, 2, 3 или 4 связи Al–C на один атом алюминия. Поскольку они имеют большое значение для промышленности, они обсуждаются отдельно от металлоорганических соединений галлия, индия и таллия.

Алюминийорганические соединения

Триалкилы и триарилы алюминия — химически активные бесцветные летучие жидкости или низкоплавкие твердые вещества, которые самопроизвольно воспламеняются на воздухе и бурно реагируют с водой. Поэтому с ними надо обращаться с

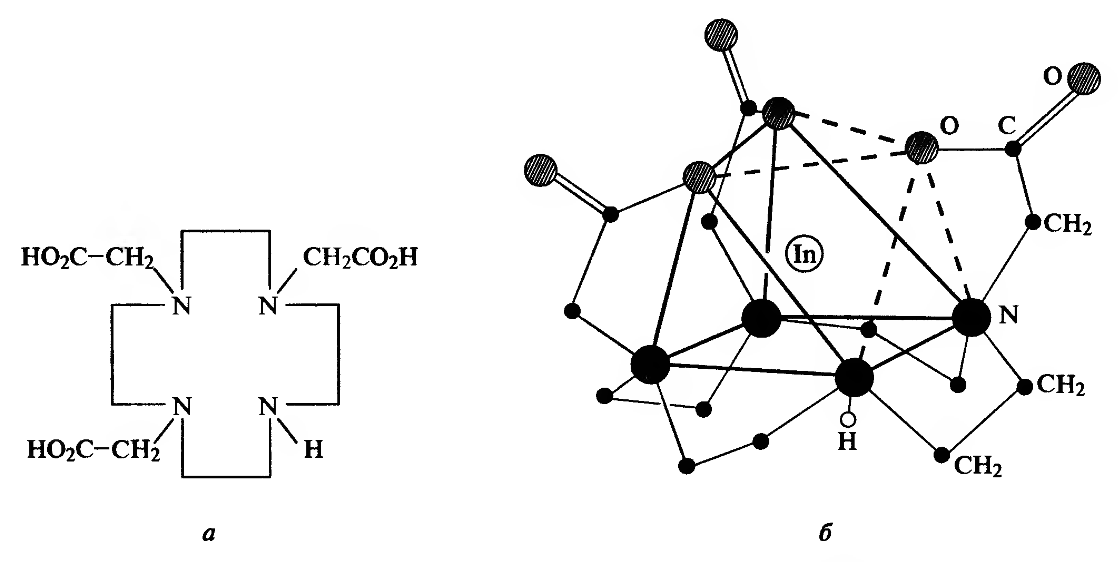
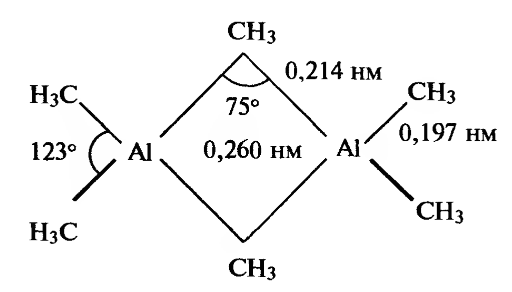
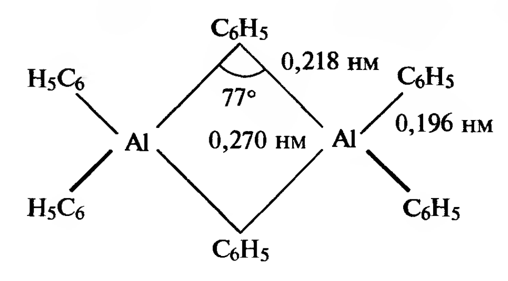


Рис. 7.18. 1,4,7,10-Тетраазациклодекантриуксусная кислота LH_3 (*а*). Структура 7-координационного комплекса [InL]; координационный полиэдр (показан полужирными линиями) представляет собой тригональную призму из четырех атомов N и двух атомов O с третьим атомом O в виде «шапки» над одной из квадратных граней (*б*)

особой аккуратностью и с соответствующими предосторожностями. В отличие от триалкилов и триарилов бора, они часто димерны, хотя для алкилов с разветвленной цепью, таких как Pr^i, Bu^i и Me_3CHCH_2, эта склонность менее заметна. Структура Al_2Me_6 (т. пл. 15 °С, т. кип. 126 °С) включает метильные мостики; такая же димерная структура обнаружена у Al_2Ph_6 (т. пл. 225 °С).





Во всех случаях расстояние Al–C_μ примерно на 10% длиннее, чем Al–C_t (ср. с Al_2X_6, с. 225; B_2H_6, с. 156). Энтальпия диссоциации Al_2Me_6 на мономеры равна 84 кДж · $моль^{-1}$. Соединения Al_2Et_6 (т. пл. –53 °С) и $Al_2Pr^n_6$ (т. пл. –107 °С) также димерны при комнатной температуре, однако кристаллический тримезитилалюминий мономерен и содержит атомы алюминия в плоской тригональной координации. Мезитильные группы образуют конфигурацию в виде пропеллера с диэдральным углом 56° между ароматическим кольцом и плоскостью AlC_3 и расстоянием Al–C 0,1995 нм [73].

Так же как в случае $Al(BH_4)_3$ и родственных соединений (с. 219), растворы Al_2Me_6 дают только один сигнал в спектрах ПМР при комнатной температуре из-за быстрого обмена мостиковых и концевых метильных групп. При –75 °С этот процесс протекает значительно медленнее, и резонансные сигналы разделяются.

В лаборатории соединение Al_2Me_6 можно получить реакцией $HgMe_2$ с алюминием при ~90 °С; Al_2Ph_6 можно получить аналогично, используя $HgPh_2$ в кипящем толуоле или реакцией LiPh с Al_2Cl_6. В промышленных масштабах (килотонны) алюминий алкилируют действием RX или алкенов и H_2. По первому способу образуется $R_3Al_2Cl_3$, находящийся в равновесии с продуктами диспропорционирования[4]:

$$2Al + 3RCl \xrightarrow[AlCl_3\ или\ AlR_3]{следы\ I_2} R_3Al_2Cl_3 \rightleftharpoons {}^1/_2R_4Al_2Cl_2 + {}^1/_2R_2Al_2Cl_4$$

Добавление NaCl удаляет $R_2Al_2Cl_4$ в виде комплекса ($2NaAlCl_3R$) и позволяет отогнать $R_4Al_2Cl_2$ из смеси. Взаимодействие с натрием дает триалкил, например:

$$3Me_4Al_2Cl_2 + 6Na \longrightarrow 2Al_2Me_6 + 2Al + 6NaCl$$

Высшие триалкилы в промышленных масштабах удобнее получать с использованием алкенов [К. Циглер и др., 1960], когда водород добавляют к алюминию в присутствии заранее полученного AlR_3, что приводит к образованию гидрида диалкилалюминия, который легко присоединяет алкен:

$$2Al + 3H_2 + 2Al_2Et_6 \xrightarrow{150\,°C} \{6Et_2AlH\} \xrightarrow[70\,°C]{6CH_2CH_2} 3Al_2Et_6$$

Подобным образом протекает реакция между Al, H_2 и $Me_2C{=}CH_2$ при 100 °С и 200 атм с образованием $AlBu^i_3$ в одну стадию. При этом требуется, чтобы небольшое количество этого соединения уже присутствовало в начале процесса, так как в данных условиях алюминий не реагирует непосредственно с водородом с образованием AlH_3 до алкилирования. Реакция обмена алкена может быть использована для превращения $AlBu^i_3$ во многие другие триалкилы. Восстановление $AlBu^i_3$ металлическим натрием в гексане при комнатной температуре дает новое коричневое соединение $K_2Al_2Bu^i_6$ (т. пл. 40 °С), которое служит редким примером соединения со связью Al–Al в диамагнитном анионе $[Bu^i_3AlAlBu^i_3]^{2-}$ [74].

Соединения Al_2R_6 (или AlR_3) легко реагируют с лигандами с образованием аддуктов $LAlR_3$. Они более сильные кислоты Льюиса, чем органобораны BR_3; их можно считать «жесткими» (класс *а*) кислотами. Например, устойчивость аддуктов $LAlMe_3$ уменьшается в следующем ряду L: $Me_3N > Me_3P > Me_3As > Me_2O > Me_2S > Me_2Se$. С протонными реагентами они взаимодействуют с выделением алканов:

[4] Интересно отметить, что реакция EtI с металлическим алюминием с образованием сесквииодида $Et_3Al_2I_3$ была первым зафиксированным способом получения алюминийорганического соединения [W. Hallwachs, A. Schafarik, 1859].

$$Al_2R_6 + 6HX \longrightarrow 6RH + 2AlX_3,$$
$$(X = OH,\ OR,\ Cl,\ Br)$$

Реакция с галогенидами или алкоксидами элементов, менее электроположительных, чем алюминий, дает удобный путь для получения других металлоорганических соединений:

$$MX_n \xrightarrow{\text{избыток } AlR_3} MR_n + {}^n/_3AlX_3$$
$$(M = B,\ Ga,\ Si,\ Ge,\ Sn \text{ и т.д.})$$

Значение алюминийорганических соединений обусловлено реакцией внедрения алкенов, открытой К. Циглером [75]. Производство, основанное на этих реакциях, стремительно развивалось в течение последних 40 лет. Различают два основных процесса: а) «реакции роста» для синтеза неразветвленных первичных спиртов и алкенов с длинной цепью [К. Циглер и др., 1955], б) полимеризация этена и пропена при низком давлении в присутствии смешанного металлоорганического катализатора (1955 г.), за которую К. Циглер (Германия) и Дж. Натта (Италия) были удостоены Нобелевской премии по химии в 1963 г.

В первом процессе алкены внедряются по связям Al–C мономерных AlR_3 при ~150 °C и 100 атм с образованием производных с длинной цепочкой, состав которых можно регулировать с помощью температуры, давления и времени контакта:

$$Al\text{–}Et_3 \xrightarrow{C_2H_4} Et_2AlCH_2Et \xrightarrow{nC_2H_4} Al\begin{cases}(C_2H_4)_xEt\\(C_2H_4)_yEt\\(C_2H_4)_zEt\end{cases}$$

Считается, что реакция протекает за счет повторяющейся η^2-координации молекул этена к алюминию с последующей миграцией алкильной группы от алюминия к алкеновому атому углерода (см. схему).

Можно получить неразветвленные цепочки вплоть до C_{200}, однако наибольшее значение имеют цепочки, состоящие из 14–20 атомов углерода, которые синтезируют в промышленности этим

Схема

способом, а затем превращают в неразветвленные алифатические спирты для использования в синтезе биоразлагаемых моющих средств:

$$Al(CH_2CH_2R)_3 \xrightarrow{1)\,O_2;\ 2)\,H_3O^+} 3RCH_2CH_2OH$$

С другой стороны, термолиз дает алкены с концевой двойной связью $RCH{=}CH_2$. Отметим, что, если вместо этена используются пропен или высшие алкены, происходит только однократное внедрение в связь Al–C. Это используется в промышленности для каталитической димеризации пропена в 2-метилпентен-1, который может быть превращен в изопрен для получения синтетического каучука (*цис*-1,4-полиизопрена):

$$2MeCH{=}CH_2 \xrightarrow{AlPr^n_3} CH_2{=}C(Me)Pr^n$$

Еще более важное значение имеет стереорегулярная каталитическая полимеризация этена и других алкенов с образованием полиэтилена с высокой плотностью («политен») и других пластиков. Типичный катализатор Циглера–Натты можно получить смешиванием $TiCl_4$ и Al_2Et_6 в гептане. Происходит частичное восстановление до Ti^{III} и перенос алкила. Образуется коричневая суспензия, которая быстро абсорбирует и полимеризует этен даже при комнатной температуре и атмосферном давлении. Стандартные промышленные условия: 50–150 °C и 10 атм. Полиэтилен, полученный на поверхности такого катализатора, на 85–95% кристалличен и имеет плотность 0,95–0,98 г·см$^{-3}$ (ср. с 0,92 г·см$^{-3}$ для полимера с низкой плотностью). Такой полиэтилен прочнее, жестче, более устойчив к проникновению газов и жидкостей и имеет более высокую температуру размягчения (140–150 °C). Полиэтилен производят в огромных количествах и используют в основном в виде тонких пленок для упаковки или в виде литых изделий, контейнеров и бутылок; еще одна важная область — электроизоляционные материалы. Производят также стереорегулярный (изотактический) полипропилен и многие сополимеры этена. Многочисленные работы были посвящены исследованию химической природы катализаторов и механизма их

$$L_nMR + C_2H_4 \longrightarrow L_nM(\leftarrow CH_2{=}CH_2){-}R \longleftrightarrow L_nM^{\ominus}(CH_2{-}CH_2^{\oplus}){-}R \longrightarrow L_nMCH_2CH_2R$$

$$L_nMCH_2CH_2R \xrightarrow{C_2H_2} L_nM(\leftarrow CH_2{=}CH_2)CH_2CH_2R \longleftrightarrow L_nM^{\ominus}(CH_2{-}CH_2^{\oplus}){-}CH_2CH_2R \longrightarrow L_nM(C_2H_4)_2R \longrightarrow \text{и т.д.}$$

Схема

действия. Активные центры могут несколько различаться в разных системах, однако в настоящее время признано, что полимеризация инициируется η^2-координацией этена к частично алкилированному атому переходного металла с низкой степенью окисления (например, Ti^{III}), затем происходит миграция присоединенной алкильной группы от переходного металла к углероду (механизм Косси, см. схему вверху). В соответствии с другим объяснением в процессе участвуют металл-карбеновые частицы, которые образуются при переносе α-водорода от углерода к переходному металлу [76].

Координация этена или пропена к Ti^{III} поляризует связь С–С и облегчает миграцию алкильной группы с ее связывающей электронной парой. Это происходит как согласованный процесс и приводит к превращению η^2-алкена в σ-связанную алкильную группу. Можно получить 1 т полипропилена с использованием всего 5 г титана в виде катализатора.

Наконец, следует упомянуть несколько недавних примеров использования специфических лигандов для стабилизации определенной координационной геометрии атома Al в алюминийорганических соединениях (см. также с. 243). Плоско-тригональная геометрия была достигнута в $R_2AlCH_2AlR_2$ $\{R = (Me_3Si)_2CH–\}$, полученном в виде бесцветных кристаллов реакцией $CH_2(AlCl_2)_2$ с 4 моль $LiCH(SiMe_3)_2$ в пентане [77]. Отметим также, что объемные группы R дали возможность впервые выделить молекулу, содержащую группировку $AlCH_2Al$, так как они препятствовали ее дисмутации, которая протекает самопроизвольно для метильных и этильных производных.

Линейный катион $[AlMe_2]^+$ стабилизируют с использованием краун-эфиров (с. 99–101) [78]. Например, 15-краун-5 дает вместе с аксиальными метильными группами общее пентагонально-бипирамидальное окружение атома алюминия (КЧ 7); расстояние Al–C 0,200 нм, угол Me–Al–Me 178° (см. рис. 7.19,*а*). С более крупным лигандом 18-краун-6

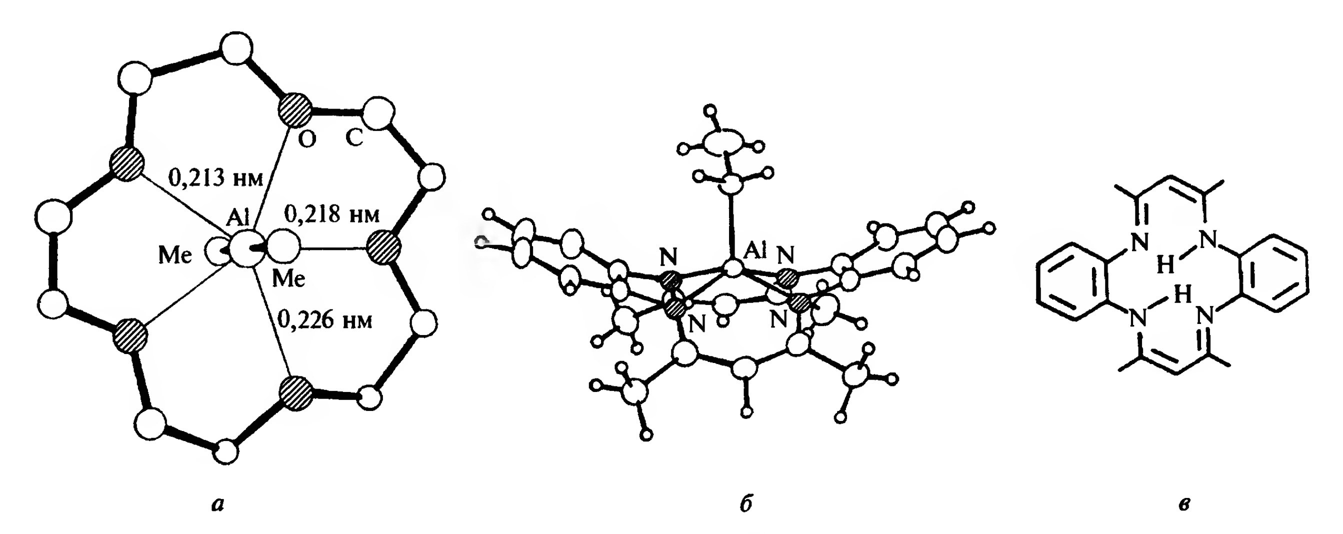


Рис. 7.19. Структура катиона в $[AlMe_2(15\text{-краун-}5)]^+[AlMe_2Cl_2]^-$ (*а*); показана пентагонально-бипирамидальная координация атома Al с аксиальными метильными группами. Структура [AlEtL] (*б*), где L — бис(депротонированная) форма макроцикла $H_2[C_{22}H_{22}N_4]$, показанного на рис. (*в*)

атом алюминия связывается только через три из шести атомов кислорода, образуя несимметричную координацию с КЧ 5; Al–C 0,193 нм, угол Me–Al–Me 141°. Симметричное (квадратно-пирамидальное) окружение атома алюминия (КЧ 5) обнаружено в комплексе [AlEt • L] (рис. 7.19,*б*), получающемся в реакции Al_2Et_6 (раствор в гексане) с $H_2[C_{22}H_{22}N_4]$ (H_2L), показанном на рис. 7.19,*в* [79]. Среднее расстояние Al–N равно 0,1967 нм, Al–C — 0,1976 нм (что близко к длине концевой связи Al–C в Al_2Me_6, с. 246), а атом Al находится на расстоянии 0,057 нм над плоскостью N_4. Еще одно заметное отличие — высокая устойчивость связи Al–C. Соединение может быть перекристаллизовано без изменений из гидроксильных или содержащих воду растворителей и не разлагается при нагревании даже до 300 °C в инертной атмосфере.

Гетероциклические и кластерные алюминийорганические соединения, содержащие различные последовательности связей Al–N, обсуждаются на с. 251.

Металлоорганические соединения галлия, индия и таллия

Металлоорганические соединения галлия, индия и таллия изучены меньше, чем их алюминийсодержащие аналоги. Триалкилы не димеризуются. Наблюдается общее закономерное уменьшение термической устойчивости с ростом атомной массы элемента. Отмечается также общее уменьшение химической активности связи M–C в ряду Al > Ga ≈ In > Tl. Это особенно заметно для соединений типа R_2MX. Действительно, таллий дает устойчивые на воздухе негидролизующиеся ионные производные типа $[TlR_2]X$, где X — галоген, CN, NO_3, $^1/_2SO_4$ и т.д. Например, ион $[TlMe_2]^+$ устойчив в водном растворе; он линеен подобно изоэлектронным $HgMe_2$ и $[PbMe_2]^{2+}$.

Соединения GaR_3 можно получить алкилированием галлия с помощью HgR_2 или действием RMgBr или AlR_3 на $GaCl_3$. Это подвижные, воспламеняющиеся жидкости. Соответствующие соединения индия и таллия похожи, но имеют более высокие температуры плавления и кипения:

Соединение	$GaMe_3$	$InMe_3$	$TlMe_3$
Т. пл., °C	−16	88,4	38,5
Т. кип., °C	56	136	147 (экстрапол.)

Соединение	$GaEt_3$	$InEt_3$	$TlEt_3$
Т. пл., °C	−82	–	−63
Т. кип., °C	143	84 (12 мм рт. ст.)	192 (экстрапол.)

Трифенильные аналоги также мономерны в растворе, но в кристаллическом состоянии склонны к ассоциации с образованием цепочечных структур в результате слабых межмолекулярных взаимодействий M···C; температуры плавления равны 166 °C для $GaPh_3$, 208 °C для $InPh_3$, 170 °C для $TlPh_3$. Одинарные связи M–C в соединениях галлия и индия могут быть разорваны действием HX, X_2 или MX_3 с образованием активных димеров с галогенными мостиками $(R_2MX)_2$. Это контрастирует с поведением неактивных ионных соединений таллия, упомянутых выше, которые могут быть получены с помощью реакций Гриньяра:

$$TlX_3 + 2RMgX \longrightarrow [TlR_2]X + 2MgX_2$$

Как и в случае алюминийорганических соединений, подбором лигандов можно синтезировать соединения необычной стереохимии. Так, реакция $GaCl_3$ с 3,3′,3″-нитрилотрис(пропилмагнийхлоридом) $[N\{(CH_2)_3MgCl\}_3]$ дает бесцветные кристаллы соединения $[Ga(CH_2)_3N]$, в котором внутримолекулярная координация N→Ga стабилизирует плоско-тригональную пирамидальную геометрию атома галлия, как показано схематично на рис. 7.20,*а* [80]. Из-за стерических затруднений расстояние Ga–N (0,2095 нм) на 7% больше, чем сумма ковалентных радиусов (0,195 нм), хотя и не такое большое, как в Me_3GaNMe_3 (0,220 нм). Длинные связи найдены также в уникальном 6-координационном комплексе $InMe_3$ с гетероциклическим триазиновым лигандом $(Pr^iNCH_2)_3$. Чувствительный к действию воздуха аддукт $[Me_3In\{\eta^3\text{-}(Pr^iNCH_2)_3\}]$ может быть получен прямой реакцией донора и акцептора в эфирном растворе. Это первый пример тридентатного циклотриазинового комплекса и также первый пример акцептирования частицей $InMe_3$ трех неподеленных электронных пар, а не одной или двух, как обычно [81]. Характерные особенности структуры (рис. 7.20,*б*) — низкая пирамида InC_3 с углами C–In–C 114°–117°, очень острые углы N–In–N (48,6°) и длинные связи In–N (0,278 нм). Три группы Pr^i находятся в экваториальных положениях.

Циклопентадиенильные и ареновые комплексы галлия, индия и таллия также вызывают все растущий интерес в последнее десятилетие. Они демонстрируют огромное разнообразие структурных типов и химических свойств. Соединение $[Ga(C_5H_5)_3]$, образующееся при непосредственном взаимодействии $GaCl_3$ с избытком LiC_5H_5 в Et_2O, имеет простую плоско-тригональную координацию галлия тремя группами $\eta^1\text{-}C_5H_5$. Менее доступное производное C_5Me_5 было в конце концов

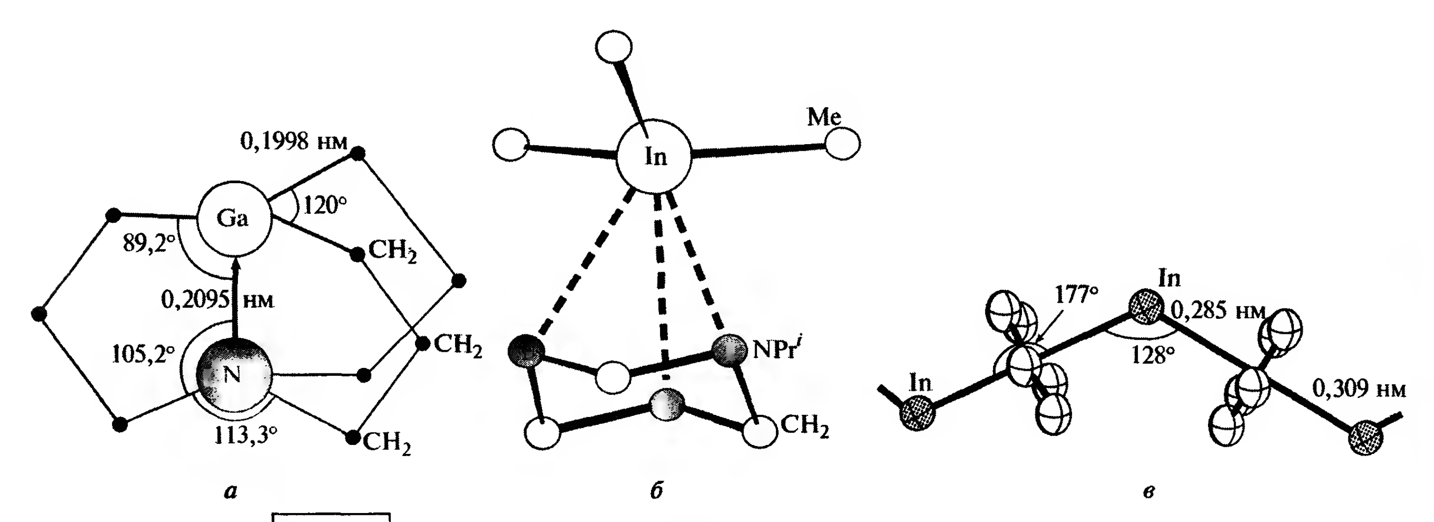


Рис. 7.20. Структура $[Ga(CH_2)_3N]$ (*а*); показаны плоско-треугольная монопирамидальная координация атома Ga (КЧ 4) и тетраэдрическая координация атома N. Структура $[Me_3In\{\eta^3\text{-}(Pr^iNCH_2)_3\}]$ (*б*); параметры указаны в тексте. Структура полимерного $[In(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$ (*в*)

получено из $GaCl_3$ и избытка более реакционноспособного NaC_5Me_5 в ТГФ или восстановлением $Ga(C_5Me_5)_nCl_{3-n}$ ($n = 1$, 2) нафталидом натрия в ТГФ [82]. Соединение $[Ga(C_5Me_5)_3]$ — бесцветное возгоняющееся кристаллическое вещество (т. пл. 168 °С). Оно относится к очень слабым кислотам Льюиса.

В отличие от циклопентадиенилов галлия(III), в соединениях индия и таллия металл находится в степени окисления +1 и образует пентагапто-связь с лигандом. Соединение $[In(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$ лучше всего получать реакцией обмена между LiC_5H_5 и взвесью InCl в Et_2O [83]. Оно мономерно в газовой фазе и имеет «полусэндвичевую» структуру; расстояние In–C_5(центр) равно 0,232 нм; однако в твердом состоянии образуется зигзагообразный полимер с существенно бóльшим расстоянием In–C_5(центр) (рис. 7.20,*в*) [84]. Кристаллическое пентаметильное производное, напротив, гексамерно; в нем присутствуют октаэдрические кластеры In_6, каждая вершина которых η^5-координирована с C_5Me_5 [85]. Соединение $[Tl(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$ осаждается в виде устойчивых на воздухе желтых кристаллов при встряхивании водного раствора TlOH с циклопентадиеном. В газовой фазе соединение мономерно, симметрия молекулы C_{5v}; атом Tl находится на 0,241 нм выше плоскости кольца (данные микроволновой спектроскопии). В то же время кристаллическая фаза содержит зигзагообразные цепи из равноудаленных чередующихся колец C_5H_5 и атомов таллия (как в соединении индия).

Гексагапто-комплексы Ga^I и In^I (η^6-ареновые) можно получить из растворов низших галогенидов (с. 229) в ароматических растворителях; некоторые их них имеют удивительные структуры [86]. С объемными лигандами типа C_6Me_6 кристаллизуются простые аддукты, в которых катионы $[M(\eta^6\text{-}C_6Me_6)]^+$ имеют «полусэндвичевую» структуру (C_{6v}), показанную на рис. 7.21,*а*; например, $[Ga(\eta^6\text{-}C_6Me_6)][GaCl_4]$ (т. пл. 168 °С) и $[Ga(\eta^6\text{-}C_6Me_6)][GaBr_4]$ (т. пл. 146 °С) [87]. С менее объемными лигандами типа мезитилена (1,3,5-$C_6H_3Me_3$) возможна стехиометрия 2 : 1 с образованием катиона $[M(\eta^6\text{-}C_6H_6Me_3)]_2^+$, схематично изображенного на рис. 7.21,*б*, хотя возможно дополнительное связывание с анионом. Так, в $[In(\eta^6\text{-}C_6H_3Me_3)_2][InBr_4]$ обнаружены полимерные спиральные цепи, в которых мостиковые группировки $[\mu\text{-}\eta^1,\eta^2\text{-}InBr_4]$ соединяют катионы, как показано на рис. 7.21,*в* [88]. С еще меньшими лигандами, например бензолом, могут образовываться дискретные димеры, как в сольватном комплексе $[Ga(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2][GaBr_4] \cdot 3C_6H_6$. Он содержит скошенные группировки бис$(C_6H_6)Ga^I$, связанные через мостиковые группы $GaCl_4$ в димер, показанный на рис. 7.22,*а* [86]. Получены также смешанные аддукты. Так, если охладить разбавленные растворы Ga_2Cl_4 и дурола (1,2,4,5-$C_6H_2Me_4$) в толуоле до 0 °С, образуются кристаллы, содержащие центросимметричный димер $[\{Ga(\eta^6\text{-}C_6H_2Me_4)(\eta^6\text{-}C_6H_5Me)\}[GaCl_4]]_2$ [89]. Структура напоминает представленную на рис. 7.22,*а*, где каждый атом Ga^I образует η^6-связь с одной молекулой дурола на расстоянии 0,264 нм и одной молекулой толуола на расстоянии 0,304 нм. Скошенные сэндвичевые частицы связаны в димеры через три из четырех атомов Cl каждого из двух тетраэдров $GaCl_4$.

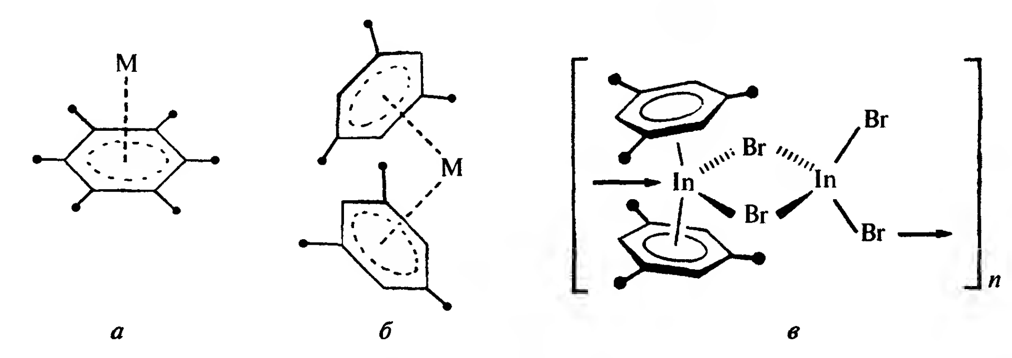


Рис. 7.21. «Полусэндвичевая» структура (C_{6v}), характерная для $Ga(\eta^6\text{-}C_6Me_6)]^+$ (*а*). «Скошенная сэндвичевая» структура, найденная в ионах типа $[In(\eta^6\text{-}C_6Me_6)_2]^+$ (*б*). Фрагмент спиральной цепи в $[In(\eta^6\text{-mes})_2][InBr_4]$ (*в*); показана мостиковая группировка $[\mu\text{-}\eta^1,\eta^2\text{-}InBr_4]$ между ионами, изображенными на рис. (*б*). Угол равен 133°, а центры двух ареновых лигандов почти равноудалены от атома индия (0,283 и 0,289 нм)

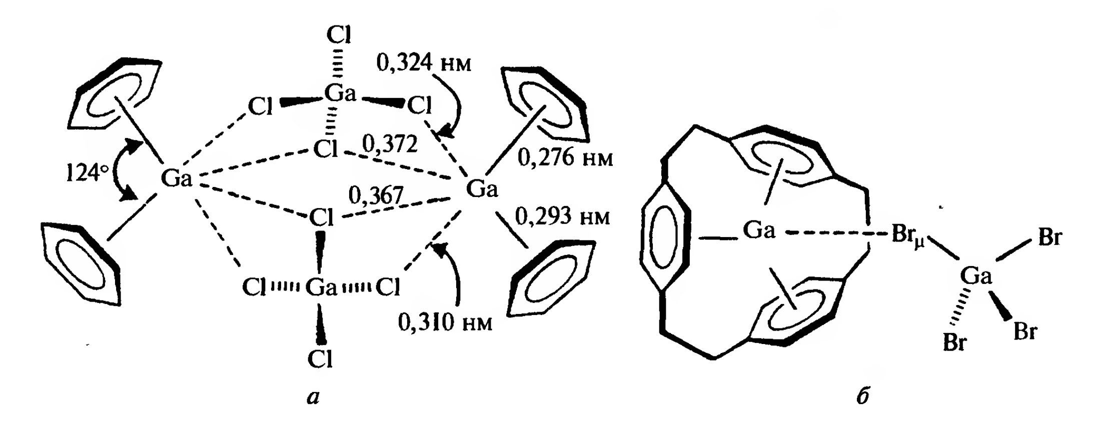


Рис. 7.22. Структура димерной группировки в сольватированном комплексе $[Ga(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2][GaBr_4]\cdot 3C_6H_6$ (*а*); указаны основные параметры; шесть сольватных молекул бензола на димер расположены вне координационных сфер атомов галлия. Структура ионной пары $[Ga(\eta^{18}\text{-}[2.2.2]\text{парациклофан})][GaBr_4]$ (*б*); четыре расстояния Ga–Br в тетраэдрическом анионе в интервале 0,2305–0,2333 нм; расстояние $Ga\text{-}Br_\mu$ 0,2319 нм; расстояние $Ga^I \cdots Br_\mu$ 0,3388 нм

Еще более замечательная структура обнаружена в мономерном комплексе Ga_2Br_4 с трис(ареновым) лигандом [2.2.2]парациклофаном (рис. 7.22,*б*) [90]. Атом Ga^I имеет уникальное η^{18}-окружение, аналогов которому нет даже в координационной химии переходных металлов. Катион Ga^+ почти равноудален от трех центров циклов (0,265 нм), но смещен от центра лиганда на 0,043 нм в сторону противоиона $GaBr_4^-$. Комплекс был получен растворением димерного бензольного комплекса $[\{(C_6H_6)_2Ga\cdot GaBr_4\}_2]$ (ср. с рис. 7.22,*а*) в бензоле с последующим добавлением циклофана.

Гетероциклы и кластеры со связью Al–N[5)]

В конце этой главы следует уделить внимание замечательному ряду гетероциклических и кластерных алюминийорганических соединений, содержащих различные последовательности связей Al–N [91] (ср. с соединениями B–N, с. 198). Так, аддукт $[AlMe_3(NH_2Me)]$ разлагается при 70 °C, при этом выделяется метан и образуются циклические амидные тримеры *цис*- и *транс*-$[Me_3AlNHMe]_3$ (**2** и **3**); а при 215 °C получаются олигомерные имидо-кластерные соединения $(MeAlNMe)_7$ (**6**) и $(MeAlNMe)_8$ (**7**):

$$21AlMe_3 + 21NH_2M_2 \xrightarrow[-21CH_4]{70\,°C} 7(Me_2AlNHMe)_3$$

$$\xrightarrow[-21CH_4]{215\,°C} 3(MeAlNMe)_7$$

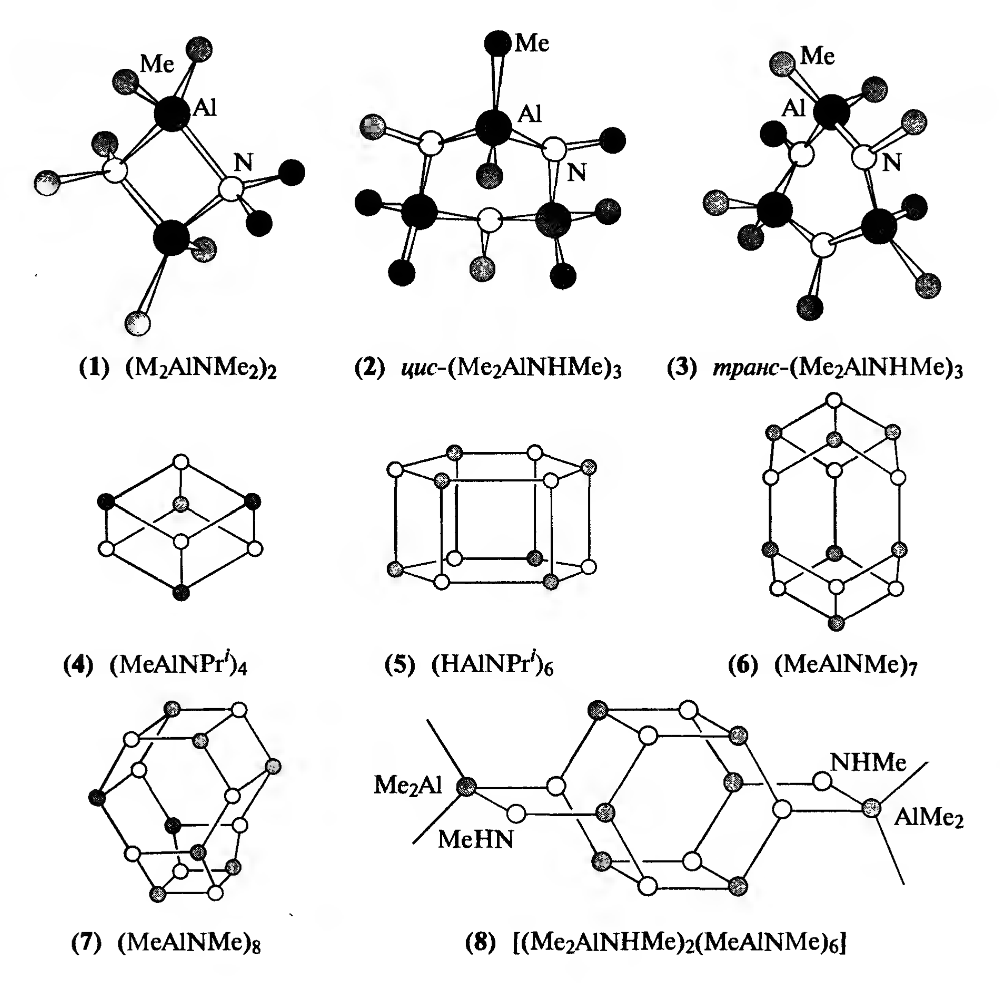
Подобные реакции приводят к образованию других олигомеров в зависимости от размера групп R и условий проведения реакции; например, получены *цикло*-$(Me_2AlNMe_2)_2$ (**1**) и имидо-кластеры $(PhAlNPh)_4$, $(HAlNPr^i)_{4\ \text{или}\ 6}$, $(HAlNPr^n)_{6\ \text{или}\ 8}$,

[5)] В отечественной литературе такие структуры называют не кластерными, а каркасными (или полиэдрическими), так как они не включают связи металл–металл. — *Прим. перев.*

$(HAlNBu^t)_4$ и $(MeAlNPr^i)_{4\ или\ 6}$ (см. **4**, **5**, **7**). Из реакционных смесей были выделены также промежуточные амидо-имидо-соединения, например $[(Me_2AlNMe)_2(MeAlNMe)_6]$ (**8**). Получены (хотя и недостаточно изучены структурно) олигомеры вплоть до $(RAlNR')_{16}$. Все известные структуры построены из различного числа сочлененных 4- и 6-членных гетероциклов из атомов Al и N.

До последнего времени тетрамеры типа (**4**) были наименьшими олигомерами с чередующимися атомами Al и N. Однако следует отметить, что гексамер (**5**) представляет собой гексагональную призму, образованную за счет объединения двух плоских шестичленных колец. Посредством увеличения размера экзоциклических групп оказалось возможным выделить плоский тример $(MeAlNAr)_3$, изоэлектронный боразину (с. 201). Так, термолиз смеси $AlMe_3$ и $ArNH_2$ ($Ar = 2,6\text{-}Pr^i_2C_6H_3$) в толуоле при 110 °C приводит к выделению CH_4 с образованием димера $(Me_2AlNHAr)_2$, который при нагревании до 170 °C выделяет метан и дает с высоким выходом тример $(Me_2AlNAr)_3$ в виде бесцветных кристаллов, чувствительных к действию воздуха и влаги [92]. Шесть *ипсо*-атомов углерода копланарны с плоским шестичленным кольцом Al_3N_3, а расстояния Al–N (0,178 нм) значительно короче, чем в высших (тетракоординационных) олигомерах (0,189–0,196 нм). Сравнение с другими трехкоординированными атомами Al и N затруднено из-за малого числа изученных структур, однако в мономере $[Al\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ расстояние Al–N также равно 0,178 нм.

Известны также некоторые аналогичные соединения галлия, например $[(Me_2GaNHMe)_2(MeGaNMe)_6]$ (**8**) [91]. Подобным образом $(R_2GaPBu^t_2)_2$ и $(R_2GaAsBu^t_2)_2$ (R = Me, Bu^n) имеют структуры типа (**1**) [93]. Более сложный 12-членный кластер Ga_5As_7 найден в $[(PbAsH)(R_2Ga)(PhAs)_6)(RGa)_4]$ ($R = Me_3SiCH_2$) [94]. Циклический тример $[\{(triph)GaP(chex)\}_3]$ (где $triph = 2,4,6\text{-}Ph_3C_6H_2$, chex = *цикло*-$C_6H_{11}$) был первым хорошо изученным гетероциклом, состоящим только из атомов тяжелых элементов главных групп. Он был получен в виде бледно-желтых кристаллов реакцией $(triph)GaCl_2$ с $Li_2P(chex)$ и формально изоэлектронен боразину (с. 201). Действительно, он имеет короткие расстояния Ga–P (в среднем 0,2297 нм), но кольцо не плоское, и наблюдается небольшое,



(**1**) $(M_2AlNMe_2)_2$ (**2**) *цис*-$(Me_2AlNHMe)_3$ (**3**) *транс*-$(Me_2AlNHMe)_3$

(**4**) $(MeAlNPr^i)_4$ (**5**) $(HAlNPr^i)_6$ (**6**) $(MeAlNMe)_7$

(**7**) $(MeAlNMe)_8$ (**8**) $[(Me_2AlNHMe)_2(MeAlNMe)_6]$

но статистически значимое чередование расстояний Ga–P, три из которых в среднем равны 0,2285(4) нм, а три — 0,2308(4) нм [95]. Растущий интерес к этой области химии летучих соединений элементов 13-й группы связан с попытками разработать эффективные способы нанесения тонких пленок полупроводников типа III–V, таких так GaP, GaAs и т.д., посредством химического осаждения из пара металлоорганических соединений.

Литература

1 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Vol. 2, Aluminium alloys, pp. 184–251; Aluminium compounds, pp. 252–345. Interscience, New York, 1992.

2 C.S.G. Phillips, R.J.P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 14; Vol. 2, pp. 524–525, Oxford University Press, Oxford, 1966.

3 R.B. King, *Inorg. Chim. Acta*, **181**, 217–225 (1991).

4 E. Wiberg, E. Amberger, *Hydrides of the Elements of Main Groups I–IV*, Chaps. 5 and 6, pp. 381–461, Elsevier, Amsterdam, 1971.

5 N.N. Greenwood, Chap. 3 in E.A.V. Ebsworth, A.G. Maddock, A.G. Shapre (eds.), New *Pathways in Inorganic Chemistry*, pp. 37–64, Cambridge University Press, Cambridge, 1968.

6 A.R. Barron, G. Wilkinson, *Polyhedron*, **5**, 1897–1915 (1986).

7 B.M. Bulychev, *Polyhedron*, **9**, 387–408 (1990).

8 C. Jones, G.A. Kousatonis, C.L. Raston, *Polyhedron*, **12**, 1829–1848 (1993).

9 J.W. Turley, H.W. Rinn, *Inorg. Chem.*, **8**, 18–22 (1969).

10 F.M. Brower, N.E. Matzek, P.F. Peigler, H.W. Rinn, C.B. Roberts, D.L. Schmidt, J.A. Shover, K. Terada, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2450–2453 (1976).

11 G.W. Fraser, N.N. Greenwood, B.P. Straughan, *J. Chem. Soc.*, 3742–3749 (1963). C.W. Heitsch, C.E. Nordman, R.W. Parry, *Inorg. Chem.*, **2**, 508–512 (1963).

12 A.T.S. Wee, A.J. Murrell, N.K. Singh, D. O'Hare, J.S. Ford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 11–13 (1990).

13 A.E. Finhold, A.C. Bond, H.J. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **9**, 1199–1203 (1947).

14 N.G. Gaylord, *Reduction with Complex Metal Hydrides*, Interscience, New York, 1956, 1046 pp. J.S. Pizey, *Lithium Aluminium Hydride*, Ellis Horwood, Ltd., Chichester, 1977, 288 pp.

15 N.A. Bailey, P.H. Bird, M.G.H. Wallbridge, *Chem. Commun.*, 286–287 (1966); *Inorg. Chem.*, **7**, 1575–1581 (1968).

16 M.T. Barlow, C.J. Dain, A.J. Downs, P. D.P. Thomas, D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1374–1378 (1980). См. также A. J. Downs, L.A. Jones, *Polyhedron*, **13**, 2401–2415 (1994) (описание полимерных алюминийсодержащих аналогов $[Al(BH_4)_2H]$).

17 M.T. Barlow, C.J. Dain, A.J. Downs, G.S. Laurenson, D.W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 597–602 (1982).

18 A.J. Downs, M.J. Goode, C.R. Pulham, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1936–1937 (1989).

19 C.R. Pulham, A.J. Downs, M.J. Goode, D. W.H. Rankin, H.E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5149–5162 (1991).

20 M.J. Goode, A.J. Downs, C.R. Pulham, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 768–769 (1988).

21 N.N. Greenwood, A. Storr, M.G.H. Wallbridge, *Proc. Chem. Soc.*, 249 (1962).

22 N.N. Greenwood, A. Storr, M.G.H. Wallbridge, *Inorg. Chem.*, **2**, 1036–1039 (1963). D.F. Shriverg, R.W. Parry, *Inorg. Chem.*, **2**, 1039–1042 (1963).

23 C.R. Pulham, P.T. Brain, A.J. Downs, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 177–178 (1990).

24 C.R. Pulham, A.J. Downs, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1520–1521 (1990). B.J. Duke, H.F. Schaefer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 123–124 (1991).

25 P.L. Baxter, A.J. Downs, M. J, Goode, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 805–806 (1986).

25a A. Ecker, H.-G. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 149–152 (1996).

26 А. Уэллс, *Структурная неограническая химия*. В 3-х т., пер. с англ. — М.: Мир; т. 1, 2 — 1987, т. 3 — 1988.

27 M. Hargittai, M. Kolonits, J. Tremmel, J.-L. Fourquet, G. Ferey, *Struct. Chem.*, **1**, 75–78 (1989).

28 J. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 181–188 (1993).

29 R. Domesle, R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 489–490 (1980).

30 N.N. Greenwood, K. Wade, Chap. 7 in G.A. Olah (ed.), *Friedel–Crafts and Related Reactions*, Vol. 1, pp. 569–622, Interscience, New York, 1963.

31 K. Wade, A.J. Banister, Chap. 12 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, pp. 993–1172, Pergamon Press, Oxford, 1973.

32 H. Jacobs, B. Nöcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 73–76 (1993).

33 S. Boghosian, D.A. Karydis, G.A. Voyiatzis, *Polyhedron*, **12**, 771–782 (1993).

34 R.G. Kidd, D.R. Truax, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 160–161 (1969).

35 F. Seel, *Atomic Structure and Chemical Bonding*, 4th edn. translated and revised N.N. Greenwood, H.P. Stadler, Methuen, London, 1963, pp. 83–84.

36 G.A. Olah (ed.), *Friedel–Crafts and Related Reactions*, Vols. 1–4, Interscience, New York, 1963 (Chap. 1, Historycal by G.A. Olah, R.E.A. Dear, and Chap. 2, Definition and scope by G.A. Olah).

37 R.O. Day, R.R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **21**, 2379–2382 (1982). H. Borgholte, K. Dehnicke H. Goesmann, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **600**, 7–14 (1991).

38 A.J. Carty, D.J. Tuck, *Prog. Inorg. Chem.*, **19**, 243–337 (1975).

39 N.N. Greenwood et al., *Pure Appl. Chem.*, **2**, 55–59 (1961); *J. Chem. Soc. A*, 267–270, 270–273, 703–706 (1966); *J. Chem. Soc. A*, 753–756 (1968); 249–253, 2876–2878 (1969); *Inorg. Chem.*, **9**, 86–90 (1970) (и ссылки из статьи). R.C. Gearhart, J.D. Beck, R.H. Wood, *Inorg. Chem.*, **14**, 2413–2416 (1975).

40 K. Krausze, H. Oppermann, U. Bruhn, M. Balarin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **550**, 116–122 (1987).

41 J.C. Beamish, R. W.H. Small, I.J. Worrall, *Inorg. Chem.*, **18**, 220–223 (1979).

42 J.C. Beamish, A. Boardman, I.J. Worrall, *Polyhedron*, **10**, 95–99 (1991).

43 G. Meyer, T. Staffel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **574**, 114–118 (1989).

44 T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **552**, 113–122 (1987).

45 J.E. Davies, L.G. Waterworth, I.J. Worrall, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 805–807 (1974).

46 T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **563**, 27–37 (1988). См также уточнение в R.E. Marsh, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **582**, 128–130 (1990).

47 B.H. Freeland, J.L. Hencher, D.G. Tuck, J.G. Contreras, *Inorg. Chem.*, **15**, 2144–2146 (1976). См. также D.G. Tuck, *Polyhedron*, **9**, 377–386 (1990).

48 J.E. Drake, J.L. Hencher, L.N. Khasrou, D.G. Tuck, L. Victoriano, *Inorg. Chem.*, **19**, 34–38 (1980).

49 G.A. Samara, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 408–410 (1962); см. также E.A. Perez-Albuerne, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1381–1387 (1965).

50 J.D. Brichall, J.A.A. Bradbury, J. Dinwoodie, Chap IV in W. Watt, B.V. Perov (eds.), *Handbook of Composites, Vol. 1, Strong Fibres*, Elsevier, Amsterdam, 1985, pp. 115–154. J.D. Birchall, in M.B. Bever (ed.) *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Pergamon Press, Oxford, 1986, pp. 2333–2335.

51 W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1989, pp. 362–4.

52 H. Sigel, A. Sigel (eds.), *Metal Ions is Biological Systems, Vol. 24, Aluminium and its Role in Biology*, Marcel Dekker, New York, 1988, 440 pp.

53 R.C. Massey, D. Taylor (eds.), *Aluminium in Food and the Environment*. Royal Society of Chemistry (London) Special Publ. No. 73, 1989, 116 pp.

54 G.H. Robinson (ed.), *Coordination Chemistry of Aluminium*, VCH, Cambridge, 1993, 234 pp.

55 J.W. Akitt, *Prog. NMR Spectroscopy*, **21**, 1–149 (1989). См. также J.W. Akitt, Chap 9 in J. Mason (ed.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, 1987, pp. 259–292 (здесь также обсуждается ЯМР изотопов Ga, In и Tl).

56 N.N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, Butterworth. London, 1968, 194 pp. См. также J.K. Burdett, G.D. Price, S.L. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 92–95 (1982).

57 J.T. Kummer, *Prog. Solid State Chem.*, **7**, 141–175 (1972). J.H. Kennedy, *Topics in Applied Physics*, **21**, 105–141 (1977).

58 D.F. Shriver, G.C. Farrington, *Chem. and Eng. News*, May 20, 42–57 (1985) (и приведенные ссылки).

59 M.G. Barker, P.G. Gadd, M.J. Begley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 379–381 (1981). M.G. Barker, P.G. Gadd, S.C. Wallwork, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 516–517 (1982).

60 P. Mondal, J.W. Jeffrey, *Acta Cryst.*, B**31**, 689–697 (1975).

61 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Vol. 5, Interscience, New York, 564–598 (1993).

62 B. Krebs, A. Schiemann, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 983–988 (1993).

63 Л.И. Ман, Р.М. Имамов, С.А. Семилетов, *Кристаллография*, **21**, 628–639(1976).

64 H.J. Deiseroth, Han Fu-Son, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 962–963 (1981).

64a H. J. Dieseroth, R. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 611–616 (1996).

65 M. Somer, K. Peters, T. Popp, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **597**, 201–208 (1991).

66 H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.*, **25**, 3428–3433 (1986).

67 A.M. Aria, D.C. Bradley, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse, B. Hussain, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 783–784 (1985).

68 M. Schollenberger, B. Nuber, M.L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **31**, 350–351 (1992).

69 A.S. Craig, I.M. Helps, D. Parker, H. Adams, N.A. Bailey, M.G. Williams, J.M.A. Smith, G. Ferguson, *Polyhedron*, **8**, 2481–2484 (1989).

70 A. Riesen, T.A. Kaden, W. Ritter, H.A. Macke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 460–462 (1989).

71 S.C. Seveov, J.D. Corbett, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 128–132 (1993).

72 W. Carrillo-Cabrera, N. Caroca-Canales, K. Peters, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1556–1563 (1993).

73 J.J. Jerius, J.M. Hahn, A.F.M.M. Rahman, O. Mols, W.H. Isley, J.P. Oliver, *Organometallics*, **5**, 1812–1814 (1986).

74 H. Hoberg, S. Krause, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 949–950 (1979).

75 K. Ziegler, *Adv. Organometallic Chem.*, **6**, 1–17 (1968).

76 M. L.H. Green, *Pure Appl. Chem.*, **50**, 27–35 (1978). K.J. Ivin, J.J. Rooney, C.D. Stewart, M.L.H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 604–606 (1978).

77 M. Layh, W. Uhl, *Polyhedron*, **9**, 277–282 (1990).

78 S.G. Bott, A. Alvanipour, S.D. Morley, D.A. Atwood, C.M. Means, A.W. Coleman, J.L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 485–486 (1987).

79 V.L. Goedken, H. Ito, T. Ito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1453–1455 (1984).

80 H. Schumann, U. Hartmann, A. Deitrich, J. Pickardt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1077–1078 (1988).

81 D.C. Bradley, D.M. Frigo, I.S. Harding, M.B. Hursthouse, M. Motevalli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 577–578 (1992).

82 O.T. Beachley, R.B. Hallock, *Organometallics*, **6**, 170–172 (1987).

83 C. Peppe, D.G. Tuck, L. Victoriano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2592 (1981).

84 O.T. Beachley, J.C. Pazik, T.E. Glassman, M.R. Churchill, J.C. Fettinger, R. Blom, *Organometallics*, **7**, 1051–1059 (1988).

85 O.T. Beachley, M.R. Churchill, J.C. Fettinger, J.C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4666–4668 (1986).

86 H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 893–904 (1985).

87 H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **23**, 76–77 (1984).

88 J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **23**, 386–388 (1984).

89 H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Polyhedron*, **9**, 283–287 (1990).

90 H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 338–340 (1987). См. также H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Haber, G. Müller, *Organometallics*, **5**, 1647–1651 (1986).

91 S. Amirkhalili, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1206–1212 (1979); и ссылки 1–9 там же. См. также P.P. Power, *J. Organometallic Chem.*, **400**, 49–69 (1990); K.M. Waggoner, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Polyhedron*, **9**, 257–263 (1990); A.J. Downs, D. Duckworth, J.C. Machell, C.R. Pulham, *Polyhedron*, **11**, 1295–1304 (1992).

92 K.M. Waggoner, H. Hope, P.P. Power, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1699–1700 (1988).

93 A.M. Arif, B.L. Benac, A.H. Cowley, R. Geerts, R.A. Jones, K.B. Kidd, J.M. Power, S.T. Schwab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1543–1545 (1986).

94 R.L. Wells, A.P. Purdy, A.T. McPhail, C.G. Pitt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 487–488 (1986).

95 H. Hope, D.C. Pestana, P.P. Power, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 691–693 (1991).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

8 Углерод

8.1. Введение

Нет сомнения, что исчерпывающе рассказать о химии углерода в отдельной главе и даже в отдельной книге невозможно. В этой книге опущены области химии углерода, которые традиционно относят к органической химии, за исключением разделов, необходимых для понимания общей химии элемента. Металлоорганическая химия обсуждается в разд. 19.7: это одна из наиболее быстро развивающихся в течение последних 40 лет областей химической науки. Именно исследования в этой области привели к значительному прогрессу в понимании строения, природы связей и реакционной способности молекулярных соединений. Действительно, объединяющие понятия, зародившиеся в недрах металлоорганической химии, подчеркивают опасность возведения слишком жестких барьеров между различными ветвями химии, и граница между неорганической и органической химией оказывается наиболее условной и произвольной именно в этой области. В настоящей главе дается общее представление о химии углерода и его соединений; более подробное обсуждение конкретных металлоорганических систем следует искать в главах, посвященных отдельным элементам. Анализ закономерностей в пределах группы и сравнение химических свойств элементов 14-й группы (C, Si, Ge, Sn и Pb) проведены в гл. 10.

Углерод как вещество известен с доисторических времен (древесный уголь, сажа). Однако его признание в качестве элемента состоялось значительно позже и стало в XVIII в. своего рода кульминацией целого ряда экспериментов [1]. К концу XVIII в. было известно, что алмаз и графит представляют собой различные формы углерода, к этому же времени стала ясна связь между углеродом, карбонатами, углекислым газом, фотосинтезом в растениях и дыханием животных (см. дополнение 8.1). Взлет синтетической органической химии начался в 1830-х гг. Вслед за появлением понятия валентность в 1850-х гг. начали развиваться различные структурные теории. Выдающимся достижением в этой области явилось предложенное Ф. Кекуле использование структурных формул органических соединений и его концепция бензольного кольца, работа Л. Пастера по оптической активности и концепция тетраэдрического углерода (Я. Вант-Гофф)[1)].

Первые карбонилы металлов $Ni(CO)_4$ и $Fe(CO)_5$ были синтезированы и описаны Л. Мондом и его группой в 1889–1991 гг. Эта работа дала толчок развитию огромной области химии кластерных карбонильных соединений металлов. Результаты, получаемые в этих исследованиях, по сей день имеют большое фундаментальное значение. Еще более обширна область металлоорганической химии, которая стала быстро развиваться после плодотворных работ по «сэндвичевой» структуре ферроцена (Э. Фишер и В. Пфаб, 1952; Г. Уилкинсон, М. Розенблюм, М. Вайтинг и Р. Вудворд, 1952) а также работ, посвященных π-связыванию в комплексах этилена (М. Дьюар, 1951; Дж. Чатт и Л. Данкенсон, 1953 г.). Ограничения, связанные с классической теорией ковалентной связи, были преодолены, когда выяснилось, что углерод во многих соединениях может быть 5-координированным (Al_2Me_6, с. 246), 6-координированным ($C_2B_{10}H_{12}$, с. 180) и даже 7-координированным (Li_4Me_4, с. 105). Соединение с 8-координированным углеродом показано на с. 466 (т. 2). Параллельно с развитием синтети-

[1)] Дж. Ле Бел, имя которого также часто связывают с этой концепцией, действительно независимо предложил трехмерную модель для 4-координированного атома C. Однако на протяжении многих лет он яростно возражал против тетраэдрической стереохимии Вант-Гоффа и отстаивал альтернативную модель расположения связей в виде квадратной пирамиды.

Дополнение 8.1. Начальные этапы изучения углерода и углекислого газа

–	Углерод как вещество известен с доисторических времен (древесный уголь, сажа), но не был признан как элемент вплоть до второй половины XVIII в.
до н. э.	«Тушь» из сажи использовалась в Древнем Египте при написании египетских иероглифов на папирусе.
1273 н. э.	Указ, запрещающий использование угля в Лондоне как приносящее вред здоровью, — самая ранняя из известных попытка сократить загрязнение дымом в Британии.
1564	Во время правления королевы Елизаветы впервые было налажено изготовление оловянных карандашей с использованием кумберлендского графита.
1752–1754	CO_2 («фиксируемый воздух»), полученный Джозефом Блэком в возрасте 24–26 лет, был первым отличным от воздуха газом, выделенным и изученным: 1) мел при нагревании теряет вес и выделяет CO_2 (происхождение количественного гравиметрического анализа); 2) действие кислот на карбонаты приводит к высвобождению CO_2.
1757	Дж. Блэк показал, что CO_2 образуется при брожении овощей, при горении древесного угля, при дыхании животных (человека); CO_2 приводит к помутнению известковой воды.
1771	Дж. Пристли установил, что растущие зеленые растения поглощают CO_2 и тем самым «очищают» воздух. Позднее он показал, что «очистка» происходила вследствие образования нового газа — кислорода (1774 г.).
1779	Ян Ингенхауз выделил основные стадии фотосинтеза: зеленые растения при солнечном свете используют CO_2 и выделяют кислород; без освещения они выделяют углекислый газ.
1789	Слово «*carbon*» (углерод) (франц. *carbone*) было создано А.Л. Лавуазье от латинского *carbo* — уголь. В том же году А. Вернером и Д. Харстеном было предложено слово графит: «*graphite*» (от греч. γραφìεν (*graphein* — писать). Слово «*diamond*» (алмаз), вероятно, образовалось как смесь греческих слов διαφανής (*diaphanes*) — прозрачный и αδαμας (*adamas*) — неукротимый или непобедимый, что отражает его особенную твердость.
1796	С. Теннант показал, что алмаз — одна из форм углерода; он сжег его и взвесил образовавшийся CO_2. Ранее (1779 г.) К. Шееле показал, что графит является углеродом. В конце XVIII в. было обнаружено, что присутствие углерода существенно в процессе передела чугуна в сталь (Р. де Реомюр и др.).
1805	Гемпфри Дэви показал, что частицы углерода служат источником свечения пламени (коптящая лампа).

ческой химии и теории связи больших успехов достигли техника эксперимента и научное приборостроение. Выдающимися достижениями в этом направлении были разработка метода датировки по радиоактивному ^{14}C (У. Либби, 1949), доступность спектрометров ЯМР ^{13}C в начале 1970-х гг., а также промышленное изготовление искусственных алмазов («Дженерал Электрик Компани», 1955). Эти и другие значительные даты в истории химии углерода обобщены в дополнении 8.2.

Наиболее впечатляющим среди последних достижений в химии углерода стало открытие нового ряда растворимых молекулярных форм элементарного углерода — фуллеренов; самые известные представители этого ряда — молекулы C_{60} и C_{70}. Открытие фуллеренов было отмечено Нобелевской премией по химии в 1996 г. Оно вызвало целый поток исследований, которые обсуждаются в разд. 8.2.4 (с. 264).

8.2. Углерод

8.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Углерод встречается как в виде простого вещества (графит, алмаз), так и в форме соединений (главным образом в виде карбонатов Ca, Mg и других электроположительных элементов). Он также встречается в виде углекислого газа CO_2 — небольшой по количеству, но важнейшей части атмосферного воздуха. Оценки общего содержания углерода в твердых породах сильно расходятся, но за среднее можно взять значение $1{,}80 \cdot 10^{-2}\%$. По этому показателю углерод занимает 17-е место после Ba, Sr и S и перед Zr, V, Cl и Cr. Графит широко распространен по всему миру, однако бóльшая его часть не имеет существенного промышленного значения. Большие кристаллы или «пластины» встречаются в метаморфических осадочных силикатных породах, таких как кварц, слюдяные сланцы и гнейс; размер кристаллов варьируется от ≤ 1 мм до 6 мм (в среднем ≈ 4 мм). Отложения формируют линзы толщиной до 30 м и протяженностью в несколько километров. Содержание углерода в них в среднем составляет 25%, но может достигать и 60% (Малагасийская республика). Обогащение осуществляется путем флотации с последующей обработкой HF и HCl и нагреванием до 1500 °C в вакууме. Микрокристаллический графит (иногда его называют «аморфным») встречается в измененных осадочных породах, богатых углеродом; некоторые залежи в Мексике содержат до 95% углерода. На протяжении последних лет мировой объем производства практически не изменяется, в 1988 г. он составил 649 килотонн (см. дополнение 8.3).

Дополнение 8.2. Знаменательные даты в химии углерода

1807	Й. Берцелиус разделил соединения на органические и неорганические в соответствии с их происхождением из живой или неживой материи.
1825–1827	В.К. Цейзе синтезировал $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ и родственные соединения; сначала структура этих соединений была неизвестна, позже оказалось, что это были первые металлоорганические соединения.
1828	Виталистическая теория Берцелиуса была оспорена Ф. Вёлером (в возрасте 28 лет), синтезировавшим мочевину $(NH_2)_2CO$ из $NH_4(OCN)$.
1830	Расцвет синтетической органической химии.
1848	Л. Пастер (в возрасте 26 лет) начал работу по изучению оптически активного тартрата натрия-аммония.
1849	Е. Франкланд (в возрасте 24 лет) синтезировал первые алкилы металлов, например $ZnEt_2$,; он также предложил теорию валентности (1852 г.).
1858	Ф. Кекуле предложил структурные формулы органических соединений, кольцевую структуру бензола (1865 г.).
1874	Я. Вант-Гофф (в возрасте 22 лет) предложил модель тетраэдрического 4-координированного атома углерода (см. также сноску на с. 255).
1890	Л. Монд, К. Лангер и Ф. Квинке опубликовали первую работу по карбонилам металлов $[Ni(CO)_4]$.
1891	Э. Ачесон синтезировал карборунд SiC.
1900	В. Гриньяр (в возрасте 29 лет) опубликовал первую статью по синтезу RMgX; за свои работы в 1912 г. получил Нобелевскую премию по химии.
1924	Начало технического использования твердого CO_2 в качестве охлаждающего агента.
1926	Синтезирован C_8K — первое интеркалационное соединение щелочного металла и графита.
1929	А. Кинг и Р. Бёрдж открыли изотопы углерода (^{12}C и ^{13}C) в полосатом спектре C_2, CO и CN (ранее эти изотопы методом масс-спектрометрии обнаружены не были).
1932	Впервые синтезировано интеркалационное соединение галогенида металла ($FeCl_3$) и графита.
1936	В. Бергем и М. Гольдхабер установили, что радиоуглерод $^{14}_{6}C^*$ является продуктом (n,p)-реакций $^{14}_{7}N$.
1940	С. Рубен и М. Камен синтезировали существенное количество углерода ^{14}C.
1947–1949	У. Либби разработал метод датирования по ^{14}C (Нобелевская премия по химии 1960 г.).
1952	Выяснена структура ферроцена; расцвет металлоорганической химии (Э. Фишер и Дж. Уилкинсон получили Нобелевскую премию по химии 1973 г.).
1953	Получение первых искусственных алмазов (концерн «ACEA», Швеция). Коммерческое производство налажено фирмой «Дженерал Электрик» (США) в 1955 г.
1955	К. Циглер и Дж. Натта разработали метод стереорегулярной каталитической полимеризации этилена и пропилена (ученые разделили Нобелевскую премию 1963 г.).
1956	Х. Лонге-Хиггинс и Л. Оргел предсказали существование комплексов переходных металлов с бутадиеном за три года до того, как они были впервые синтезированы.
1960	Впервые обнаружены π-аллильные комплексы металлов.
1961	Химиками и физиками всего мира в качестве эталона атомной массы принято, что масса $^{12}C = 12$ а.е.м.
1964	У. Липском с сотрудниками установил существование 6-координированного углерода в карборанах (Нобелевская премия 1976 г. за работы по изучению строения и природы связывания в боранах).
1965	Ф. Филд и М. Мансон масс-спектрометрически наблюдали ион CH_5^+; исследование гиперкоординированного углерода получило развитие в работах Дж. Ола и др.
1966	В лаборатории Дж. Уилкинсона впервые синтезированы комплексы CS_2 типа $[Pt(CS_2)(PPh_3)_2]$.
1971	Налажено производство фурье-спектрометров ЯМР ^{13}C; впервые сигнал ЯМР ^{13}C зарегистрировали П. Лотебур и К. Холм (1957 г.).
1976	В. Альбано, П. Чини и др. установили, что углерод в $[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$ является 8-координированным (кубическая координация C в структурном типе антифлюорита (Be_2C) известна с 1948 г.).
1985	Открытие молекул C_{60} и C_{70} (фуллеренов) Х. Крото, Р. Смолли с сотр.
1989	Широкомасштабный синтез C_{60} и C_{70} Д. Хафманном и В. Кретшмером.
1994	Присуждение Нобелевской премии Дж. Ола за вклад в химию карбокатионов.
1996	Присуждение Нобелевской премии Р. Кёрлу, Х. Крото, и Р. Смолли за открытие фуллеренов.

Алмазы находят в древних вулканических трубках, расположенных в сравнительно рыхлой горной породе темного цвета, получившей название «голубая земля» или «кимберлит» (от южноафриканского города Кимберли, где в 1870 г. впервые были открыты алмазные трубки). Алмазы также были обнаружены в золотоносном песке и морских террасах, куда они заносились в течение геологических эпох в результате выветривания и эрозии трубок. Вопрос о происхождении алмазов до сих пор не ясен и интенсивно исследуется. Содержание алмазов в типичной кимберлитовой трубке чрезвычайно низкое (около одной пятнадцатимиллионной). Минерал должен быть механически выделен путем дробления и промывки, с последующим пропусканием отобранного материала по

9—2866

Дополнение 8.3. Производство и применение графита [2]

Дефицит природного графита в мире особенно ощутим в Северной Америке и Европе, что и обусловило резкий рост цен на него. В 1988 г. мировое производство составляло 649 килотонн и распределялось следующим образом: Китай — 200, Южная Корея — 108, бывший Советский Союз — 84, Индия — 52, Мексика — 42, Бразилия — 32, Северная Корея — 25, Чехословакия — 25, другие страны — 81 кт.

В США в 1989 г. было использовано 37 кт натурального графита, почти весь импортный; в дополнение к этому было произведено еще более 300 кт графита. Природный графит используется в качестве огнеупорного строительного материала (27%), смазки (17%), в литейном производстве (14%), при изготовлении тормозных колодок (12%), карандашей (5,3%), тиглей, химической посуды, пробок, втулок и наконечников (4%) и т.д.

Масштабное производство искусственного графита впервые было осуществлено в 1896 г. Э. Ачесоном. В этом процессе кокс нагревался с силикагелем при ~2500 °С в течение 25–35 часов:

$$SiO_2 + 2C \xrightarrow{-2CO} \{SiC\} \xrightarrow{2500\,°C} Si(г) + C(графит)$$

В настоящее время в США годовое производство искусственного графита превышает 300 кт (1989 г.), он применяется в основном для изготовления электродов, тиглей и сосудов, различных форм ручной работы; в специальных случаях графит используется в щетках моторов, для контактов и в качестве различных огнеупоров.

Растет производство углеродного волокна. Объем мирового производства волокна в 1990 г. составлял приблизительно 6 млн кг в год. Обычно используют два основных метода получения углеродного волокна: окислительное термическое разложение (термолиз) полиакрилонитриловых волокон при 200–300 °С под натяжением или термолиз черной смолы (нефтяного пека) при 370 °С с последующим продавливанием через фильеру и вытягиванием для получения нитей, которые затем постепенно прогреваются до 2500 °С в сухом воздухе. Графит сверхвысокой чистоты производится в значительном количестве для использования в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах. Углеродные «усы», выращенные из графита высокой чистоты, находят все возрастающее применение в композитах высокой прочности. «Усы» получают в углеродной дуге при 3600 °С и давлении аргона 90 атм; их максимальная длина ~50 мм, а средний диаметр 5 мкм.

ремням в смазке, к которой алмазы прилипают. Трудность добычи отчасти объясняет очень высокую стоимость алмазов как драгоценных камней, которые почти в миллион раз дороже природного графита[2]. Объемы мирового производства значительно изменились на протяжении последних десятилетий (см. дополнение 8.4.).

Три другие формы углерода — кокс, сажа и активированный уголь — производятся в огромных масштабах и широко используются в промышленности. Краткий обзор производства и применения этих форм дан в дополнении 8.5.

Углерод в природе встречается не только в виде простого вещества, но и в виде угля и нефти, а также карбонатов более электроположительных элементов (например, 1-й группы, с. 92, 2-й группы, с. 111–112, 123).

Огромное количество углерода содержится в виде угля, известняка, мела, доломита и других отложений. При этом часть углерода находится в динамическом равновесии, обусловленном протеканием естественных процессов, составляющих так называемый углеродный цикл. Различные источники углерода и перенос его из одной углеродсодержащей формы в другие продемонстрированы на рис. 8.1, из которого наглядно видно, что существуют два разных цикла — один на земле, другой на море, — которые динамически связаны между собой через атмосферу.

На атмосферный CO_2 (~$6{,}7 \cdot 10^{11}$ т) приходится всего 0,003% от углерода в земной коре (~$2 \cdot 10^{16}$ т). Углекислый газ быстро циркулирует через биосферу: его поглощают из воздуха растения в процессе фотосинтеза, а поступает он в воздух в результате дыхания живых организмов и разложения погибших организмов. Он также образуется в результате деятельности человека, особенно при сжигании ископаемого топлива для выработки энергии и при обжиге известняка. В последние годы эти виды деятельности достигли таких масштабов, что даже стали вызывать озабоченность. Приблизительно такой же (количественно) обмен CO_2 идет между атмосферой и водами океана; время пребывания CO_2 в атмосфере составляет ~10–15 лет (по результатам измерений ^{14}C).

Считается, что рост концентрации атмосферного CO_2 угрожает возникновением «парникового эффекта»: тепловое излучение от поверхности Земли оказывается в «ловушке» вследствие поглощения в ИК области молекул CO_2. В результате температура повышается. Действительно, газы, создающие «парниковый эффект», особенно водяной пар и углекислый газ, имеют решающее значение в регуляции температуры поверхности Земли и ат-

[2] *Вес* алмазов обычно приводится в каратах (1 карат = 0,200 г); эта единица отличается от каратов, используемых для описания *качества* золота (т. 2, с. 499).

Дополнение 8.4. Производство и применение алмазов [2, 2а]

Драгоценные камни алмазы ценились на Востоке еще более 2000 лет назад. В Европе они появились и получили признание значительно позже. Индия и Борнео были единственными источниками алмазов вплоть до их открытия в Бразилии в 1729 г. В Южной Африке они были найдены в аллювиальных отложениях в 1867 г., а первая кимберлитовая трубка была обнаружена в 1870 г., что повлекло за собой череду драматических событий. В первой половине XX в. было сделано немало находок, имевших большое экономическое значение: наиболее значительные — в Танзании, где вслед за открытием огромной трубки Вильямсона (по сей день самой большой из известных в мире, площадью 1,4 км^2) в 1940 г. началось широкомасштабное производство алмазов. В течение 1950-х гг. на Африку приходилось 99% мировой добычи алмазов. Но затем после открытия алмазных месторождений в Сибири и первой кимберлитовой трубки в Якутии в 1948 г. крупнейшим производителем стал СССР. В течение последующего десятилетия было открыто более 20 трубок. Они располагались в бассейне реки Вилюй в 4000 км к востоку от Урала; Сибирь стала крупнейшим производителем как ювелирных, так и технических алмазов. Однако развитие круглогодичной добычи алмазов в условиях Сибири встретилось с серьезными проблемами. В настоящее время производство алмазов в России расширилось за счет новых месторождений на Урале, недалеко от Свердловска. После 1978 г. впечатляющие находки кимберлитовых трубок были также сделаны на северо-западе Австралии; в настоящее время в этом районе ведется крупнейшее в мире производство технических алмазов.

Алмаз — самый твердый и прочный из всех минералов; и эти качества в сочетании с блеском, обусловленным прозрачностью и высоким показателем преломления, делают алмаз самым дорогим из всех драгоценных камней. Самый крупный природный алмаз «Каллинан» был найден 25 января 1905 г. Он весил 3106 каратов (621,2 г), размеры его составляли ~10×6,5×5 см (размер сжатого мужского кулака). Другие знаменитые камни весили 100–800 каратов, однако образцы весом более 50 каратов встречаются очень редко. Большинство природных алмазов по качеству могут быть отнесены к техническим, а не к драгоценным камням. Они используются в инструментах для гравировки или вырезания, в хирургических ножах, как точечные опоры и фильеры при изготовлении проволоки, а также как промышленные абразивы для шлифовки, полировки и огранки драгоценных камней. Кроме того они находят применение как термисторы и детекторы радиации, как оптические стекла для лазеров и т.д.

С конца 1950-х гг. к поставкам натуральных технических алмазов все больше добавлялись алмазы, синтезированные при высоких давлениях и температурах (см. с. 264). В настоящее время этим способом обеспечивается 90% всех технических алмазов. Цена такого алмазного песка сравнительно низкая, более крупные кристаллы (с ребром 0,3–1 мм) ценятся дороже. Объем мирового производства в 1990 г. приближался к 300 т (500 мегакаратов). Концерн «Сумитомо Электрик» (Япония) начал промышленное производство алмазов величиной до 2 каратов (до 8 мм в длину). На фирме «Де Бирс» (Южно-Африканская республика) были созданы монокристаллы длиной до 17 мм. Такие алмазы, бледно-желтые из-за включений азота, используются в электронной промышленности для теплоотвода из-за очень высокой теплопроводности алмаза. Синтетические камни проходят механическую обработку и обрезаются лазером до размеров приблизительно 3×3×1 мм. Синтетические технические алмазы производятся в 16 странах, основные производители — США, Япония, Китай и Россия.

Потрясающие результаты дает развивающаяся технология тонких синтетических алмазных пленок большой площади. Такие пленки могут использоваться для теплоотвода в электронных устройствах, а будучи скреплены с недорогой неалмазной поверхностью, могут обеспечивать материалу непревзойденную твердость, прочность на износ и химическую инертность, характерные для алмаза, но при значительно более низкой цене. Пленки производятся химическим осаждением из газовой фазы метастабильного алмаза при 1000 °C и низком давлении (50 мбар); в этом методе важно одновременное присутствие плазмы атомарного водорода для предотвращения конкурентного процесса отложения графита из паров органических соединений (см. с. 264).

мосферы. В отсутствие этих газов средняя температура поверхности была бы −18 °C вместо реального значения +15 °C, и Земля была бы замерзшей безжизненной планетой. Однако продолжающийся рост концентрации CO_2 и других газов (например, CH_4, N_2O, фреонов и O_3) в атмосфере вызывает опасение, что температура воздуха будет повышаться и дальше. Надежное прогнозирование и компьютерное моделирование этих процессов чрезвычайно затруднительно из-за большого числа взаимозависимых параметров [5]. По наиболее надежной оценке рост температуры из-за «парникового эффекта» составит 1,5 ± 1,0 °C, а вызванный им подъем воды мирового океана в среднем 20 ± 14 см к 2030 г. Однако даже эти прогнозы основываются на предположении, что никаких других независимых значимых изменений не произойдет. По наиболее глубоким аналитическим заключениям, учитывающим совокупность противоположно направленных эффектов, изменение уровня мирового океана не превысит в XXI веке ± 10 см.

Возрастание концентрации CO_2 вызывает озабоченность в связи с возможным снижением pH поверхностных вод океана, что вызовет, в свою очередь, частичное растворение $CaCO_3$. Этот процесс может привести к гибельным последствиям для подводного мира. В настоящее время в официальных кругах такие глобальные катастрофы в расчет не принимаются. Однако в последние десятилетия заметные изменения в углеродном цикле несомненны. Наиболее разумный курс состоит в

Дополнение 8.5. Производство и применение кокса, сажи и активированного угля

Высокотемпературное коксование (карбонизация) угля приводит к образованию металлургического кокса — формы угля с низким содержанием графита. Большая часть кокса (92%) используется в доменных печах при выплавке чугуна (т. 2, с. 402). Мировое производство кокса составляет ~400 млн т в год, причем в основном оно сосредоточено в индустриальных странах. Сажа (угольная чернь) производится в огромных количествах неполным сжиганием жидких углеводородов или природного газа. Мировое производство в 1992 г. составило ~7 млн т. Частицы сажи чрезвычайно малы (0,02–0,30 мкм). В основном (90%) она используется в резиновой промышленности для повышения прочности и жесткости резины. На колесо легкового автомобиля требуется 3 кг сажи, а на колесо грузовика ~9 кг. Однако, как именно сажа влияет на качество резины, пока еще до конца не ясно. Сажа также используется в качестве красителя в пластмассах (4,4%), в типографских (3,6%) и в художественных (0,7%) красках.

Активированный уголь, имеющий достаточно узкие области применения, производится в сравнительно небольшом объеме. Мировое производство в 1990 г. составило ~400 килотонн (США — 146, Западная Европа — 108, Япония — 72 кт). Основное достоинство активированного угля — его огромная удельная поверхность, величина которой обычно находится в диапазоне 300–2000 $м^2$/г. Получение активированного угля может осуществляться либо химическим путем, либо в результате обработки газом. При химической активации углеродсодержащие материалы (опилки, торф и т.п.) пропитываются или смешиваются с веществами, которые при нагревании до 500–900 °С окисляют и дегидратируют органический субстрат, например с щелочами, карбонатами или сульфатами щелочных или щелочноземельных металлов, хлоридами щелочноземельных металлов, $ZnCl_2$, H_2SO_4 или H_3PO_4. В случае активации газом углеродсодержащие материалы нагреваются до невысокой температуры на воздухе или обрабатываются паром, CO_2 или отходящим газом при высокой температуре (800–1000 °С).

Активированный уголь широко используется при производстве сахара как обесцвечивающее средство; на это расходуется около 20% выпускаемого активированного угля. Аналогичным образом он используется для очистки химических веществ и газов (в том числе воздуха) — 15%. На очистку воды и сточных вод расходуется 50% активированного угля. Он находит также каталитическое применение в процессах окисления воздухом в водных растворах Fe^{II}, $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[As^{III}O_3]^{3-}$ или $[N^{III}O_2]^-$, в производстве $COCl_2$ из CO и Cl_2, SO_2Cl_2 из SO_2 и Cl_2.

сохранении ресурсов, повышении эффективности их использования и, следовательно, уменьшении расточительности при одновременном сборе надежных данных об объемах разных источников углерода и скоростях переноса между ними [6].

8.2.2. Аллотропные формы

Углерод может существовать по крайней мере в шести кристаллических формах, не считая недавно синтезированных фуллеренов, описанных в разд. 8.2.4. Это α- и β-графит, алмаз, лонсдейлит (гексагональный алмаз), чаоит и углерод(VI). При нормальных температуре и давлении наиболее термодинамически устойчив α-графит (гексагональный). Модификации различаются либо по координационному окружению атомов углерода, либо по порядку расположения слоев в кристалле. Эти различия оказывают существенное влияние и на физические, и на химические свойства углерода.

Атомы углерода в графите образуют плоские гексагональные слои (рис. 8.2).

В обычном α-графите слои чередуются в порядке ···ABAB···, причем атомы углерода в слоях через один расположены друг над другом. В β-графите слои располагаются в порядке ···ABCABC···. В обеих формах расстояние С–С внутри слоя равно 0,1415 нм, расстояние между слоями значительно больше — 0,3354 нм. Эти две формы переходят друг в друга при растирании (α→β) или при нагревании выше 1025 °С (β→α). Частичное превращение приводит к увеличению среднего расстояния между слоями; оно достигает максимума в 0,344 нм в турбостратическом графите, в котором чередование слоев носит случайный характер. Разница энтальпий образования α- и β-форм составляет всего 0,59 ± 0,17 кДж · $моль^{-1}$.

В алмазе каждый атом С тетраэдрически окружен четырьмя равноудаленными соседними атомами С с межатомным расстоянием 0,15445 нм; тетраэдры образуют кубическую элементарную ячейку с параметром a_0 = 0,35668 нм (рис. 8.3).

Следует обратить внимание, что хотя структура алмаза в целом не является плотнейшей упаковкой, она построена из двух взаимопроникающих гранецентрированных кубических решеток, сдвинутых вдоль объемной диагонали ячейки на четверть ее длины. Почти все встречающиеся в природе алмазы (~98%) имеют такую структуру, но содержат также небольшое количество атомов азота (0,05–0,25%), входящих в «пластиночки» приблизительного состава C_3N (тип Ia) или, что крайне редко (~1%), рассеянных по объему кристалла (тип Iб). Совсем немного природных алмазов практически не содержит атомов N (тип IIа) и лишь малая часть таких камней (включая особо ценные голубые алмазы, тип IIб) содержит Al. Алмаз ис-

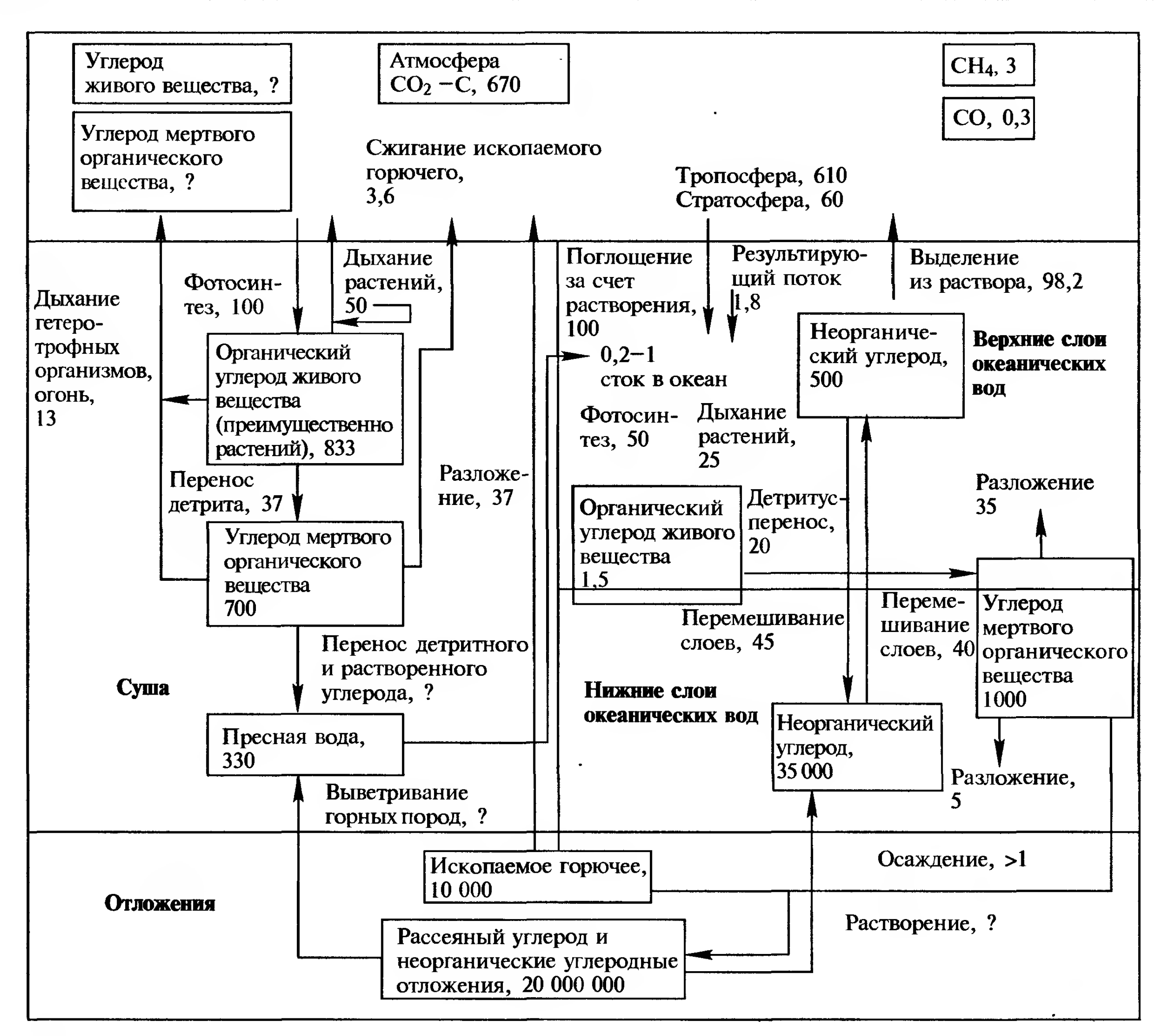


Рис. 8.1. Схема общего углеродного цикла (круговорот углерода). Вопросительными знаками отмечено отсутствие количественных оценок. Цифры приведены в млрд т в пересчете на содержащийся углерод, однако оценки из разных источников иногда расходятся в три и более раз. Схема основана на диаграмме, приведенной в работе [3], с включением более поздних данных

ключительно редкой гексагональной модификации — лонсдейлит — был впервые обнаружен в метеоритном кратера Каньон Дьявола (Аризона) в 1967 г.: каждый атом С в нем имеет тетраэдрическую координацию, но тетраэдры образуют гексагональную решетку, подобную решетке вюрцита (т. 2, с. 531), а не кубическую решетку типа сфалерита (т. 2, с. 531), как в обычном алмазе. Лонсдейлит можно получить из монокристалла α-графита при комнатной температуре статическим сжатием вдоль оси *c*; для стабилизации он должен быть, однако, нагрет до 1000 °C под давлением (параметры решетки: $a_0 = 0{,}252$ нм, $c_0 = 0{,}412$ нм, $d_{набл} = 3{,}3$ г · см$^{-3}$, $d_{расч} = 3{,}51$ г · см$^{-3}$).

Две другие кристаллические формы углерода были открыты недавно. Чаоит, новая аллотропная модификация белого цвета, была впервые обнаружена в 1968 г. в графитовом гнейсе, сплавленном под ударом (Исполинский кратер, Бавария). Чаоит может быть получен искусственно в виде белых дендритов гексагональной симметрии путем возгонки пирографита в условиях свободного испарения при температуре выше ~2000 °C и низком давлении (~10^{-4} мм рт. ст.). Кристаллы имеют 0,5 мкм в толщину и 5–10 мкм в длину; параметры ячейки $a_0 = 0{,}8945$ нм, $c_0 = 1{,}4071$ нм, $d_{расч} = 3{,}43$ г · см$^{-3}$. Наконец, в 1972 г. вместе с чаоитом была получена новая аллотропная форма

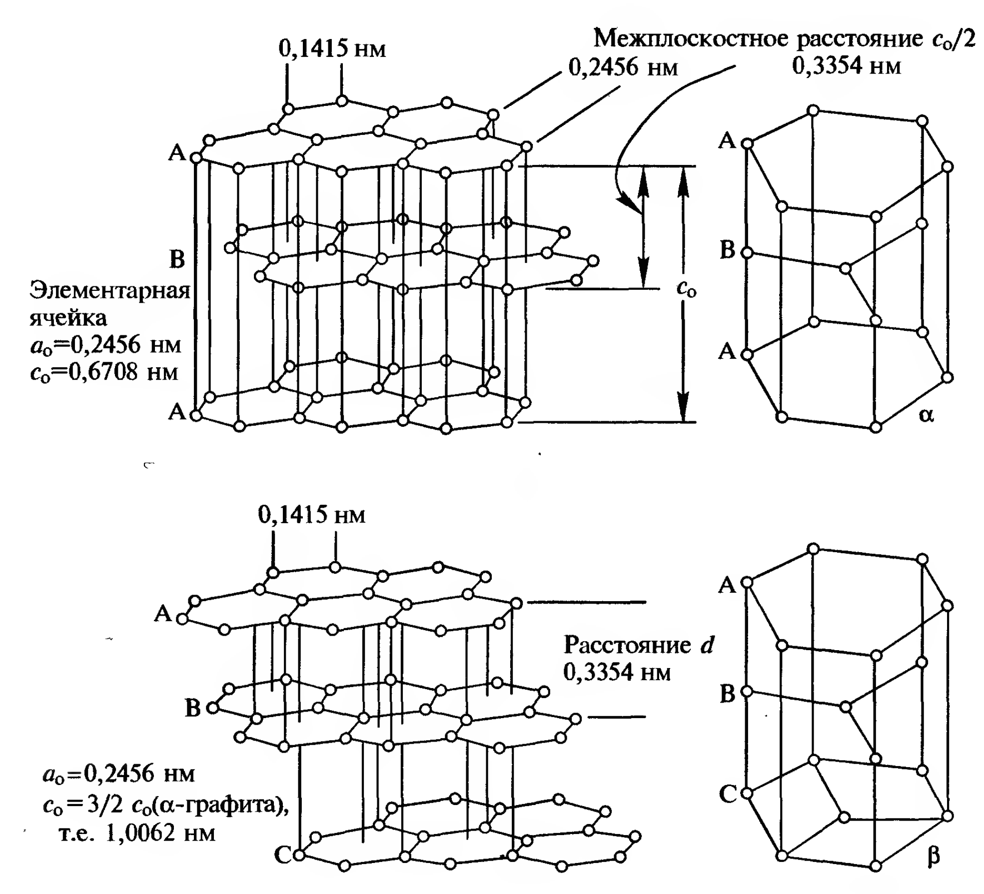


Рис. 8.2. Структуры α-(гексагональной) и β-(ромбоэдрической) форм графита

углерода — гексагональный углерод(VI). Он был получен при нагревании графита до ~2300 °C под действием электрического тока или облучения. Процесс осуществляли в атмосфере аргона при практически любом давлении в диапазоне от 10^{-4} мм рт. ст. до 1 атм; лазерное облучение было даже более эффективно (параметры кристаллов $a_0 = 0{,}533$ нм, $c_0 = 1{,}22$ нм, $d > 2{,}9$ г · см$^{-3}$). Структуры чаоита и углерода(VI) еще до конца не изучены; полагают, что они включают цепочки типа карбина –C≡C–C≡C– [7]. Обе эти модификации значительно более устойчивы к окислению и восстановлению, чем графит, по свойствам они ближе к алмазу. В настоящее время существует предположение, что в диапазоне от условий существования стабильного графита до его температуры плавления существует последовательность по крайней мере из шести стабильных аллотропных форм карбина.

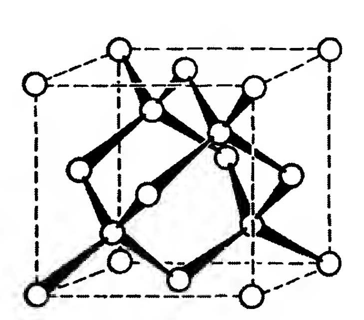


Рис. 8.3. Структура алмаза, демонстрирующая тетраэдрическую координацию атомов C; пунктирными линиями обозначена кубическая элементарная ячейка, содержащая 8 атомов углерода

В следующих разделах показано, как различие в структурах графита и алмаза отражается на их физических и химических свойствах.

8.2.3. Атомные и физические свойства

Углерод в основном существует в виде изотопа ^{12}C, но есть и небольшое количество изотопа ^{13}C. Концентрация ^{13}C меняется от 0,99 до 1,15% в зависимости от происхождения углеродсодержащего образца. Обычно она составляет 1,10%, что приводит к атомному весу «нормального» углерода 12,0107(8). Как и протон, ядро атома ^{13}C имеет спиновое квантовое число $I = {}^1/_2$. Это обстоятельство позволяет использовать ^{13}C в ЯМР фурье-

спектроскопии, которая особенно интенсивно развивалась в течение последних 30 лет. Помимо ^{12}C и ^{13}C атмосферный диоксид углерода содержит $1{,}2 \cdot 10^{-10}\%$ радиоактивного ^{14}C, который образуется в результате взаимодействия нейтронов космического излучения с ядрами азота: $^{14}_{7}N(n,p)^{14}_{6}C$. Распад ^{14}C сопровождается β-излучением ($E_{макс} = 0{,}156$ МэВ, $E_{средн} = 0{,}049$ МэВ); период полураспада ^{14}C 5715 ± 30 лет [9]. Этот период достаточно велик, чтобы в биосфере устанавливалась стационарная концентрация. Поэтому в период жизни растений и животных содержание ^{14}C составляет $1{,}2 \cdot 10^{-10}\%$ от всего углерода, находящегося в данном организме, что соответствует уровню активности 15,3 распадов в минуту на 1 г углерода. Однако после гибели организма динамический взаимообмен со средой прекращается, и концентрация ^{14}C экспоненциально уменьшается. На этой основе У. Либби разработал метод радиоуглеродного определения возраста образца, за что был удостоен Нобелевской премии по химии в 1960 г. Этот метод особенно ценен для определения возраста археологических находок [10]. (В современном варианте определение концентрации радиоуглерода ^{14}C осуществляется непосредственно в масс-спектрометре.) Предел определяемого возраста около 50 000 лет, так как к этому времени активность ^{14}C падает до ~0,2% от начального значения и оказывается сравнимой с уровнем фона. Углерод ^{14}C также очень удобен в качестве радиоактивной метки для исследования механизмов реакций — для этого используются меченые соединения. Многие такие соединения, особенно органические, доступны в виде готовых реактивов (с. 291).

Углерод — шестой элемент периодической системы, его электронная конфигурация в основном состоянии $[He]2s^22p^2$. Первые четыре энергии ионизации равны 1086,5, 2352,6, 4620,5 и 6222,7 кДж · моль$^{-1}$, что значительно выше, чем у других элементов той же 14-й группы: Si, Ge, Sn и Pb (с. 351). Значения энергии возбуждения атома С из основного состояния до различных нижних электронных уровней, которые важны для теории валентности, установлены достаточно надежно; эти данные приведены в таблице:

Конфигурация	$2s^22p^2$	$2s^22p^2$	$2s^22p^2$
Символ терма	^3P	^1D	^1S
Энергия, кДж · моль$^{-1}$	0,000	121,5	258,2
Конфигурация	$2s^12p^3$	$2s^12p^3$	
Символ терма	$^5S^o$	$^5S_{валентное\ состояние}$	
Энергия, кДж · моль$^{-1}$	402,3	~632	

Все эти состояния можно наблюдать экспериментально, кроме уровня $^5S_{валентное\ состояние}$, являющегося расчетным для гипотетического состояния атома углерода с четырьмя неспаренными электронными спинами; это состояние недоступно для экспериментального наблюдения, но его введение иногда полезно при обсуждении энергий связи и теории ковалентных связей.

Электроотрицательность углерода равна 2,5, что достаточно близко к соответствующим значениям для других членов той же группы (1,8–1,9) и ряда других элементов: B, As (2,0); H, P (2,1); Se (2,4); S, I (2,5); многие переходные металлы второго и третьего рядов также имеют электроотрицательность в интервале 1,9–2,4.

Половина межатомного расстояния в алмазе может рассматриваться как ковалентный радиус «односвязанного» атома С, т.е. $r(C) = 0{,}0772$ нм. Соответствующие значения для «радиуса» С в двойной и тройной связи обычно принимаются 0,0667 и 0,0603 нм, хотя возможны различия, обусловленные особенностями связывания и природой атома, участвующего во взаимодействии (см. также с. 274, 276). Несмотря на некоторые расхождения, закономерность достаточно ясна: чем меньше координационное число атома углерода и чем выше формальный порядок связи в молекуле, тем меньше ковалентный радиус атома С.

В таблице 8.1 дано сравнение некоторые свойства α-графита и алмаза.

Как и следовало ожидать, исходя из структуры, плотность графита ниже, чем алмаза, и многие его свойства проявляют заметную анизотропию. Он легко скалывается вдоль базальной плоскости, чем и объясняется его слоистость и мягкость. Использование графита в качестве смазочного материала связано, однако, не столько со слабым взаимодействием между слоями на атомном уровне, сколько с наличием адсорбированных газов: коэффициент трения графита возрастает в пять раз на больших высотах и в восемь раз в вакууме. В отличие от графита алмаз можно расколоть во многих направлениях, что позволяет делать огранку бриллиантов. Но алмаз чрезвычайно тверд и нелетуч благодаря прочным С–С-связям в кристалле. Интересно отметить, что среди всех известных веществ алмаз отличается самой высокой теплопроводностью (в 5 раз выше, чем у меди). По этой причине алмазные резцы не перегреваются. Кроме того, алмаз имеет один из самых низких коэффициентов термического расширения: $1{,}06 \cdot 10^{-6}$ при комнатной температуре.

Таблица 8.1. Некоторые свойства α-графита и алмаза

Свойство	α-Графит	Алмаз
Плотность, г · см$^{-3}$	2,266 (идеальный), меняется от 2,23 (нефтяной кокс) до 1,48 (активированный уголь)	3,514
Твердость по Моосу	< 1	10
Т. пл., К	4100 ± 100 (при 9 кБар)	4100 ± 200 (при 125 кБар)
$\Delta H_{субл}$, кДж · моль$^{-1}$	715 [a]	~710 [a]
Показатель преломления n (546 нм)	2,15 (вдоль базальной плоскости) 1,81 (по оси c)	2,41
Ширина запрещенной зоны E_g, кДж · моль$^{-1}$	—	~580
Удельное сопротивление ρ, Ом · см	(0,4–5,0) · 10^{-4} (вдоль базальной плоскости) 0,2–1,0 (вдоль оси c)	10^{14}–10^{16}
$\Delta H_{гор}$, кДж · моль$^{-1}$	393,51	395,41
$\Delta H_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	0,00 (стандартное состояние)	1,90

[a] Сублимация до одноатомного С(г).

Оптические и электрические свойства двух форм углерода также отражают различия в их структурах. Графит — черный, хорошо отражает свет, полуметалл. Сопротивление вдоль плоскости слоев равно 10^{-4} Ом · см, а вдоль оси c оно выше в ~5000 раз. Алмаз, напротив, прозрачен, имеет высокий показатель преломления, ширина запрещенной зоны ~580 кДж · моль$^{-1}$, так что электропроводность пренебрежимо мала; удельное сопротивление алмаза равно приблизительно10^{14}–10^{16} Ом · см. Другие свойства и промышленное применение алмаза можно найти в книге [11].

Как видно из сравнения теплот сгорания, α-графит устойчивее, чем алмаз, при комнатной температуре, теплота перехода составляет 1,9 кДж · моль$^{-1}$. Однако, поскольку молярный объем алмаза (3,418 см^3) значительно меньше молярного объема графита (5,301 см^3), синтез алмаза из графита осуществим при высоком давлении и при достаточно высокой температуре, чтобы было возможным движение атомов. Такие синтезы были успешно проведены в 1953–1955 гг. при давлении до 100 кбар и температуре в интервале 1200–2880 К [2а]. Было обнаружено, что целесообразно использовать в качестве катализаторов расплавленные металлы, такие как Cr, Fe или Ni. Предполагается, что превращение может проходить через образование промежуточных нестабильных карбидов металлов. Недавно выяснилось, что красный фосфор также может катализировать превращение графита в алмаз при 77 кбар и 1800 °С [12]. Использование кинетически контролируемых неравновесных процессов для осаждения тонких кристаллических алмазных пленок уже упоминалось выше (с. 259). Взаимосвязь между условиями протекания перечисленных процессов иллюстрируется фазовой диаграммой углерода вблизи тройной точки (рис. 8.4) [13].

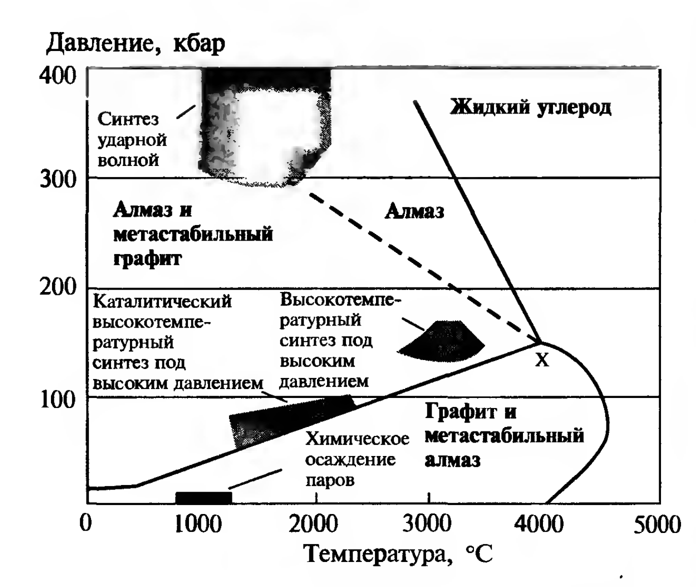


Рис. 8.4. Фазовая диаграмма углерода; показаны области температуры и давления, наиболее важные для получения синтетических алмазов [13]

Это схематическое представление не дает исчерпывающего описания, так как не включает карбиноподобные фазы углерода [7], которые были обнаружены при низких давлениях (10^{-4}–10^{-8} кбар) в области, обозначенной X.

8.2.4. Фуллерены

Одно из самых поразительных и интригующих открытий в химии последних лет — синтез и описание ряда новых растворимых, *молекулярных* модификаций углерода. В результате число идентифицированных аллотропных форм углерода значительно выросло, и постепенно были открыты тайны химии этих соединений. Новые аллотропные модификации представляют собой целую серию полиэдри-

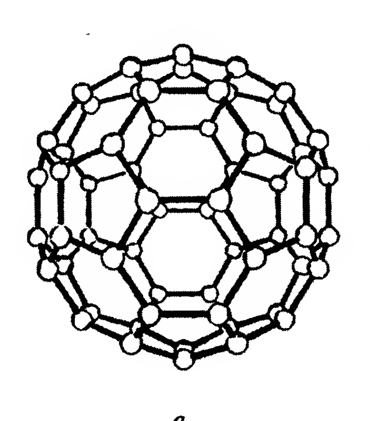
ческих кластерных молекул C_n (n четное), состоящих из атомов углерода, объединенных в пяти- и шестиугольники. Первым изученным фуллереном был C_{60}, который состоит из 12 пятиугольников и 30 шестиугольников, как показано на рис. 8.5.

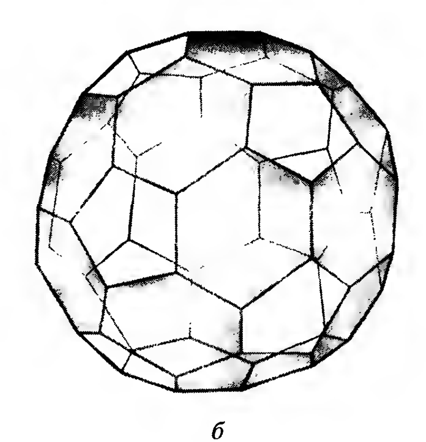
Молекула C_{60} имеет симметрию икосаэдра (с. 141), ее назвали бакминстерфуллереном в честь архитектора Р. Бакминстера Фуллера, который в своих зданиях использовал геодезический купол, построенный по тому же принципу. В число других фуллеренов, которые были выделены и изучены, входят C_{70}, C_{76} (хиральный), C_{78} (3 изомера). C_{84} (3 изомера), C_{90} и C_{94}; однако есть данные масс-спектрометрии, свидетельствующие о существовании всех четных C_n от C_{30} до $C_{>600}$ (мол. вес 7206,6).

История фуллеренов началась в сентябре 1985 г., когда ученые, возглавляемые X. Крото (Сассекс, Великобритания) и Р. Смолли (Райс, Техас, США), подвергли графит сильному лазерному воздействию при температуре выше 10 000 °С и с помощью масс-спектрометрии показали, что в продукте содержится ряд молекул с четным числом атомов от C_{44} до C_{90} [14]. Концентрация индивидуальных молекул зависит от условий эксперимента, но во всех случаях пик C_{60} был самым сильным, следующим по величине был пик C_{70}. Таким образом, было экспериментально доказано существование новых молекулярных форм углерода, но способа их получения в значительном количестве не было. Однако блестящее озарение привело к догадке о том, что стабильность C_{60} может обусловливаться его формой — напоминающей футбольный мяч «сферической» формой усеченного икосаэдра, наиболее симметричной из всех возможных трехмерных структур (Нобелевская премия 1996 г., см. с. 257).

Три года спустя два астрофизика — В. Кретшмер (Гейдельберг, Германия) и Д. Хаффман (Таксон, Аризона, США) — вспомнили необычный и неожиданный УФ спектр, полученный ими в 1983 г. от сажи, образовавшейся в результате прохождения электрической дуги между графитовыми электродами при температуре ~3500 °С и низком давлении в атмосфере гелия. Они повторно изучили образец, на этот раз методом масс-спектрометрии, и обнаружили в нем высокую концентрацию C_{60} и C_{70}, растворимых в углеводородных растворителях, типа бензол и толуол [15]. Это открытие подсказало ошеломляюще простой способ синтеза значительных количеств фуллеренов, хотя разделение индивидуальных соединений этого ряда оказалось значительно труднее. Чистые C_{60} и C_{70} были впервые получены 22 августа 1990 г. хроматографическим разделением на оксиде алюминия в гексане [16]. Количественные параметры процесса можно легко увеличить при использовании аппаратуры с большим числом стержней; тогда суточная выработка может достичь 20 г сажи, содержащей до 10% фуллеренов. Экстракция толуолом приведет к выработке в неделю ~15 г смеси фуллеренов, которые при необходимости могут быть разделены.

Разрабатываются и другие пути синтеза C_{60} и C_{70}, например: 1) нагревание паров нафталина ($C_{10}H_8$) в аргоне до температуры ~1000 °С с последующей экстракцией CS_2; 2) сжигание сажи в бензольно-кислородном пламени при ~1500 °С с аргоном в качестве разбавителя. Фуллерены C_{60} и C_{70} были обнаружены в некоторых природных минералах, например в богатых углеродом полу-антрацитных отложениях из месторождения Ярреби в Квинсленде (Австралия) [17а]; в минерале шунгите (аморфном углероде), названном в честь поселка


а


б

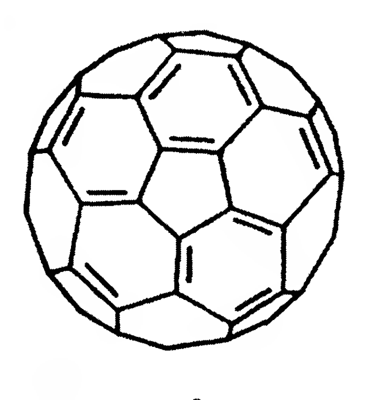

в

Рис. 8.5. Три способа изображения молекулы C_{60}: *а* — обычная шаростержневая модель; *б* — полиэдр, полученный усечением 12 вершин икосаэдра с образованием 12 симметрично расположенных пятиугольных граней; *в* — общепринятая модель связывания

Шуньга в Карелии (Россия) [17б]; в фулгурите (Колорадо, США), стеклообразном минерале, который мог образоваться в месте попадания молнии [17в]. Совсем недавно существенное количество природных фуллеренов было найдено в Садбери (Канада) и в Новой Зеландии [17г].

Очищенные фуллерены очень красивы: C_{60} в тонких пленках горчичного цвета (в объеме темно-коричневого), а растворы в ароматических углеводородах красивого красного цвета. Тонкие пленки C_{70} красно-коричневые (в объеме C_{70} серо-черный), а растворы окрашены в винно-красный цвет; C_{76}, C_{78} и C_{84} — желтые [16].

Строение фуллеренов

Структуры фуллеренов — это последовательность полиэдрических кластеров C_n, каждый из которых имеет 12 пятиугольных граней и ($^1/_2n - 10$) шестиугольных граней. У C_{60} 20 шестиугольных граней и, что существенно, он первый в ряду фуллеренов не содержит смежных пятиугольных граней. Чем «меньше» член гомологического ряда, тем больше должно быть в нем смежных пятиугольных граней. Так, например, в молекуле C_{32} должно быть только 6 шестиугольных граней. Как видно из рис. 8.5, все атомы С в C_{60} структурно идентичны, и в соответствии с этим наблюдается только один сигнал в спектре ЯМР ^{13}C (142,68 м.д). Однако есть два геометрически различимых типа связей С–С: на ребрах между двумя соседними шестиугольными гранями и на ребрах между пятиугольной и шестиугольной гранями.

Напротив, фуллерен состава C_{70} имеет 25 шестиугольных граней и симметрию D_{5h} (рис. 8.6,*а*) он содержит атомы углерода пяти типов (a, b, c, d, e) и связи С–С восьми типов.

Следует ожидать, что в спектре ЯМР ^{13}C C_{70} должен давать 5 пиков с соотношением интенсивностей 10 : 10 : 20 : 20 : 10, что и наблюдается в диапазоне 150,77–130,28 м.д. [16]. Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C был исследован хроматографически выделенный C_{76}: показано наличие 28 шестиугольных граней и удивительной хиральной структуры с симметрией D_2, представляющей собой двойную спираль из сочлененных ребрами пятиугольников и шестиугольников (рис. 8.6,*б*, *в*). Эта структура полностью согласуется с наблюдаемыми 19 сигналами ЯМР ^{13}C равной интенсивности ($19 \cdot 4 = 76$) в диапазоне 150,03–129,56 м.д. [18].

Общее число потенциальных геометрических изомеров многократно возрастает с увеличением размера кластера. Так, оно равно 3 для C_{30}, 40 — для C_{40}, 271 — для C_{50} и не менее 1812 для C_{60} [19]. Однако число становится значительно меньше, если рассматривать только те изомеры, в которых нет смежных пятиугольников. Теоретическим оправданием для этого ограничения может быть следующее: а) σ-связи в изомерах со смежными пятиугольниками должны быть более напряженными; б) поскольку два смежных пятиугольника образуют на периферии 8-членный цикл, следует ожидать дестабилизирующий антиароматический эффект Хюккеля для общей π-электронной системы. Действительно в интервале C_{20}–C_{70} среди потенциально возможных изомеров есть только два с изолированными пятиугольными гранями, а именно, реально наблюдаемые C_{60} (I_h) и C_{70} (D_{5h}). По данным масс-спектрометрии другие олигомеры тоже существуют, но в количествах, недостаточных

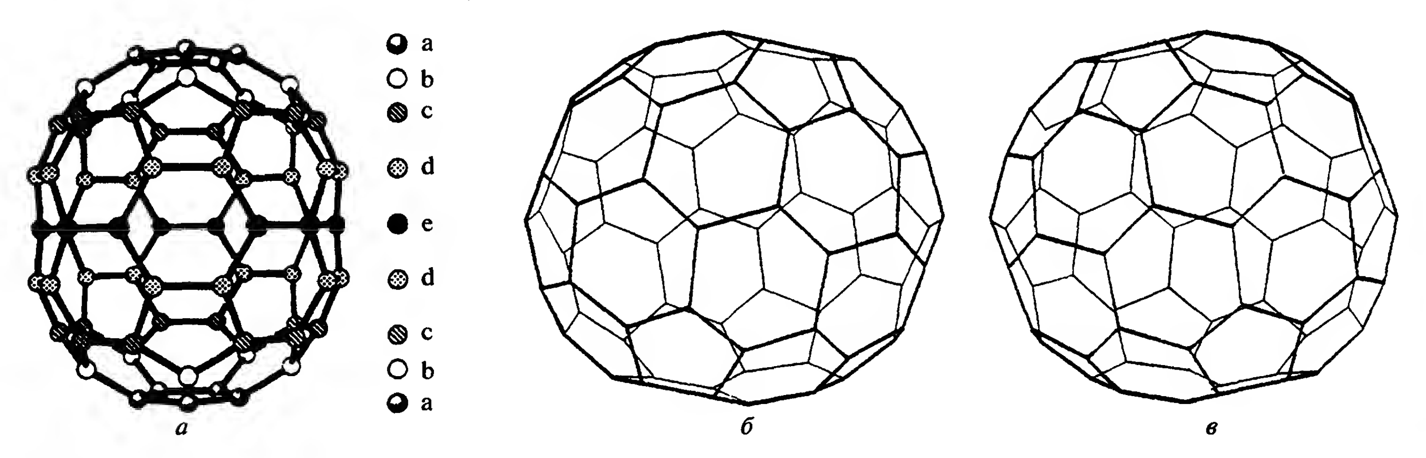


Рис. 8.6. Структура фуллерена C_{70} (D_{5h}) с вертикальной осью вращения 5-го порядка (*а*); пять типов геометрически различных атомов С обозначены a–e (см. текст). Графическое изображение двух энантиомеров C_{70} (взгляд вдоль короткой оси C_2), иллюстрирующее хиральную симметрию D_2 молекулы (*б*, *в*)

для их индивидуального выделения. Как показано ниже, при размере кластера больше C_{70} число различимых геометрических изомеров (*i*) с изолированными пятиугольниками быстро растет с ростом *n* [19].

n	72	74	76	78	80	82	84	86
i	1	1	2	5	7	9	24	19
n	88	90	92	94	96	98	100	
i	35	46	86	134	187	259	450	

Такими же методами были выделены многие другие фуллерены, их строение установлено спектроскопией ЯМР ^{13}C, например: C_{76} (см. выше); C_{78} [3 изомера: C_{2v} {18(4C)+3(2C) линий ЯМР}, D_3 {13(6C)} и C_{2v} {17(4C)+5(2C)}]; C_{82} [3 изомера: C_2 {41(2C)}, C_{2v} {17(4C)+7(2C)} и C_{3v} {12(6C)+3(3C)+1(1C)}] и C_{84} [2 изомера: D_2 {21(4C)} и D_{2d} {10(8C)+1(4C)}] [20]. Недавно издан великолепно иллюстрированный атлас фуллеренов с подробным перечислением и описанием строения всех возможных фуллеренов и их изомеров C_n (до высоких значений *n*) [20а].

За исключением C_{60}, недостаточное количество чистого вещества не позволяет получить более детальную характеристику фуллеренов методом рентгеноструктурного анализа, даже для C_{60} ситуация осложняется ориентационным беспорядком расположения квази-сферических молекул в кристаллической решетке[3].

При комнатной температуре C_{60} кристаллизуется в кубический гранецентрированной решетке (*Fm*3), но ниже 249 К молекулы ориентационно упорядочиваются, что приводит к простой решетке *Pa*3. Исследование упорядоченной фазы методом нейтронографии при 5 К свидетельствует о структуре, показанной на рис. 8.7,*а* [21]; выяснилось, что упорядочение обусловлено тем, что короткие связи с высокой электронной плотностью *между* пятиугольниками (0,1391 ± 0,018 нм) располагаются непосредственно над электронодефицитными центрами пятиугольных граней соседней молекулы C_{60}. Связи в пределах пятиугольников несколько длиннее (0,1455 ± 0,012 нм).

Были также установлены структуры черного кристаллического бензольного сольвата $C_{60} \cdot 4C_6H_6$ [22], черного комплекса с переносом заряда с бис(этилендитио)тетратиафульвеном [C_{60}(BEDT-TTF)$_2$] [23] и черного аддукта ферроцена [C_{60}{Fe(Cp)$_2$}$_2$] (рис. 8.7,*б*) [24]; все они представляют собой упаковки кластеров C_{60}.

Другие аллотропные формы углерода

В газах, полученных из графита лазерным испарением и при ультразвуковом расширении, были обнаружены многочисленные молекулярные аллотропные формы углерода, не имеющие никакого

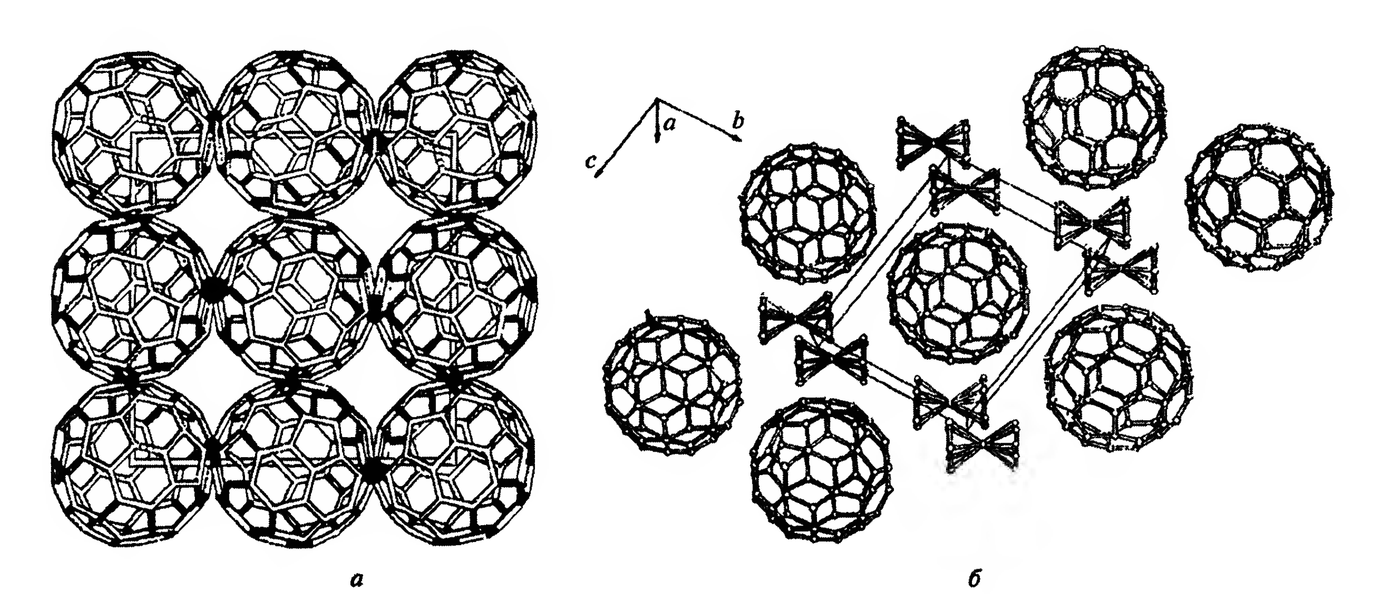


Рис. 8.7. Низкотемпературное упорядоченное простое кубическое расположение молекул C_{60} (по данным нейтронографии при 5 К); выше 249 К молекулы теряют ориентационную упорядоченность, и решетка становится гранецентрированной кубической (*а*). Размещение молекул [C_{60}{Fe(Cp)$_2$}] в плоскости *bc* (*б*)

[3] В настоящее время C_{70} в количестве граммов также может быть получен методом колоночной хроматографии (см. [*J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6939 (1994)]) и доступен в готовом виде.

отношения к кластерным молекулам фуллеренов. Продукты были изучены методом масс-спектрометрии после разделения их с помощью газожидкостной хроматографии [25]. Результаты позволили предположить существование линейных олигомеров с $n = 3$–10 и моноциклических плоских изомеров с $n = 7$–36. Плоские бициклические кольца обнаружены для $n = 21$–44; ряды конденсированных колец появляются в интервалах $n = 37$–54 и 55–61. Трехмерные кластеры с сочлененными кольцами образуют ряд с $n = 28$–35, и, наконец, были четко зарегистрированы фуллерены C_{30}–C_{70}. Для каждого значения n от 29 до 41 существует по крайней мере три типа изомеров, например, для C_{32}^+ 23% приходится на моноциклические структуры, 71% — на бициклические кольца, 2,4% — на открытые трехмерные кластеры и 3,2% — на фуллерены. Структурное отнесение носит предварительный оценочный характер.

Химия фуллеренов

Активный интерес к исследованию химических свойств фуллеренов возник сразу же после выделения ощутимых количеств индивидуальных фуллеренов в 1990 г. Существенное внимание было уделено механизмам их образования [26, 27], поскольку четкое понимание этого процесса должно было помочь в поиске более эффективных путей синтеза индивидуальных фуллеренов. Было также выяснено, что, когда тонкие пленки C_{60} или C_{70} испаряются под действием лазерного излучения в быстром потоке инертного газа, индивидуальные молекулы C_{60} и C_{70} могут объединяться, образуя устойчивые более крупные молекулы, такие как C_{120} или C_{140} и бóльшие кластеры. Что поражает еще сильнее: когда образец C_{60} подвергают давлению 10 ГПа (т.е. 200 кбар), он практически сразу же превращается в поликристаллический алмаз.

В большинстве растворителей в 1 л растворяется всего несколько миллиграммов фуллеренов. Растворимость в бензоле, толуоле или CS_2 несколько выше, но даже в этом случае получение данных ЯМР ^{13}C — длительная и утомительная процедура. На сегодняшний день лучшие растворители C_{60} при 25 °C — *о*-дихлорбензол (25 мг · см$^{-3}$), 1-метилнафталин (33 мг · см$^{-3}$) и 1-Br-2-Me-нафталин (35 мг · см$^{-3}$) [28]. Цвета растворов в ~30 растворителях самые разнообразные: розовый, красный, красно-коричневый, желто-коричневый, коричнево-зеленый и коричневый, что, без сомнения, отражает разнообразие взаимодействий растворяемого вещества и растворителя (ср. с I_2, т. 2, с. 156).

Гидрирование. Одной из первых изученных химических реакций C_{60} была реакция восстановления Бёрча. К суспензии C_{60} в жидком NH_3/ТГФ в атмосфере аргона добавляли металлический Li; через 30 мин добавляли Bu^tOH. Вначале считали, что полученный белый продукт представляет собой $C_{60}H_{36}$, но в последующей работе с использованием разнообразных методов [29] было показано, что продукт при низкой температуре представляет собой смесь полигидрофуллеренов состава от $C_{60}H_{18}$ до $C_{60}H_{36}$, причем преобладает $C_{60}H_{32}$. Смесь термически лабильна, и в масс-спектрометрической пробе (> 250 °C) доминирует $C_{60}H_{36}$, соответствующий молекуле, в которой каждый из 12 изолированных пятиугольников кластера C_{60} сохраняет одну двойную связь, т.е. $[(C_2)_{12}(CH)_{36}]$. Более очевидный путь к получению чистого белого $C_{60}H_{36}$ заключается в использовании 120-кратного молярного избытка 9,10-дигидроантрацена (**1**) в качестве источника водорода (при 350 °C в течение 30 минут). Продление реакции до 24 часов приводит к образованию $C_{60}H_{18}$ как второго продукта. Дополнительное преимущество метода состоит в том, что он позволяет получить $C_{60}D_{36}$ в прямом синтезе при использовании 9,9′,10,10′[D_4]дигидроантрацена [30].

D_2
C
9
10
C
D_2

(**1**)

Реакции окисления. Прямое фторирование твердого C_{60} газообразным F_2 при 70 °C протекает медленно, поэтапно через несколько окрашенных частично фторированных продуктов с итоговым (через несколько дней) образованием бесцветного полностью фторированного продукта $C_{60}F_{60}$ [31]. Быстрое фторирование в более жестких условиях (F_2(газ)/УФ излучение/250 °C) приводит к образованию $C_{60}F_{48}$ в качестве основного продукта вместе с трудно поддающейся разделению смесью других фторидов $C_{60}F_{2n}$, включающей некоторые гиперфторированные продукты ($2n > 60$). Образование их требует раскрытия некоторых скелетных C–C-связей [32]. $C_{60}F_{48}$ может, в принципе, иметь 20 миллионов изомеров, но, что поразительно, недавно был осуществлен с высоким выходом синтез одного индивидуального изомера. Для этого смесь C_{60} и NaF в среде F_2 выдерживали при 275 °C в течение нескольких дней. На самом деле была по-

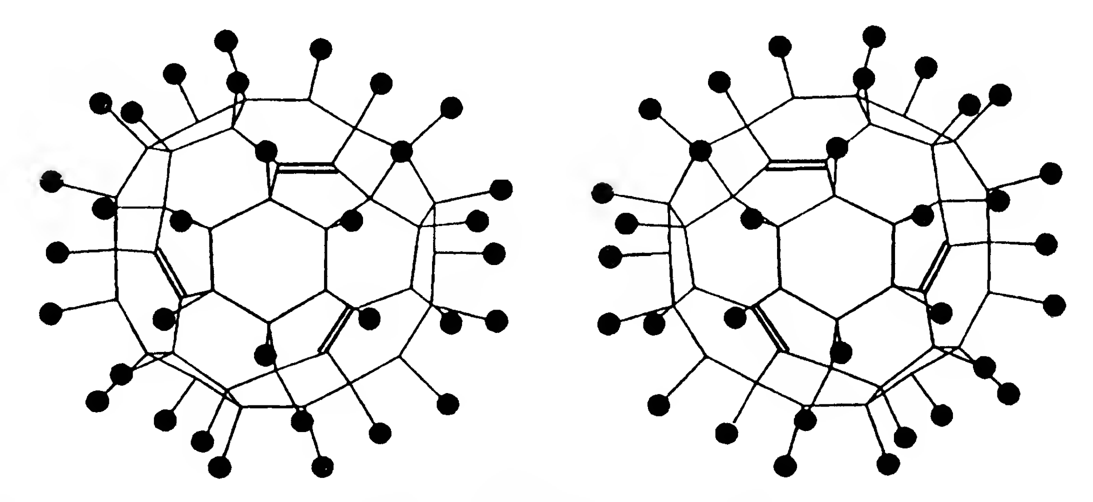


Рис. 8.8. Пара энантиомеров $C_{60}F_{48}$ [33]

лучена рацемическая смесь двух хиральных энантиомеров, показанных на рис. 8.8.

При более коротких временах реакции образуются сложные смеси изомеров $C_{60}F_{46}$ и $C_{60}F_{48}$.

Прямое хлорирование газообразным Cl_2 при 250–400 °С приводило к образованию не поддающейся разделению бледно-оранжевой смеси полихлорированных продуктов, имеющих в среднем 24 атома Cl на кластерную молекулу, но в более мягких условиях использование Cl_2 при различных температурах в ряде хлорорганических растворителей не вызывало заметного протекания реакции [34]. Напротив, обработка C_{60} избытком ICl в бензоле или толуоле при комнатной температуре приводит к количественному выходу темно-оранжевого $C_{60}Cl_6$ [35], изоструктурного $C_{60}Br_6$ (см. ниже).

При бромировании C_{60} в растворе образуется $C_{60}Br_6$ (красные пластины) и $C_{60}Br_8$ (темно-коричневые призмы). Структура первого содержит один монобромированного пятиугольник с длинной связью C–Br (0,203 нм), окруженный пятью другими монобромированными пятиугольниками (C–Br 0,196 нм) (рис. 8.9,*а*). При нагревании он диспропорционирует на C_{60} и $C_{60}Br_8$, структура которого имеет симметрию C_{2v}; пáры атомов Br находятся в *мета*-положении в четырех 6-членных кольцах (рис. 8.9,*б*) [36].

Бромирование жидким Br_2 приводит к образованию несколько более стабильного $C_{60}Br_{24}$, молекула которого имеет симметрию T_h (рис. 8.9,*в*); она содержит 12 дизамещенных шестиугольников в конформации ванны с атомами Br в *пара*-положении, при этом по отношению к остальным восьми шестиугольникам в конформации кресла атомы Br находятся в *мета*-положении. В структуру входит 18 двойных связей C=C: по одной в каждом пятиугольнике (всего 12) и 6 связей типа (6 : 6), т.е. связей, общих для двух шестиугольников [37]. Все три бромида, как и полихлориды, могут быть полностью дегалогенированы при сильном нагревании. Иод непосредственно к C_{60} не присоединяется, но образует продукты внедрения (интеркалаты).

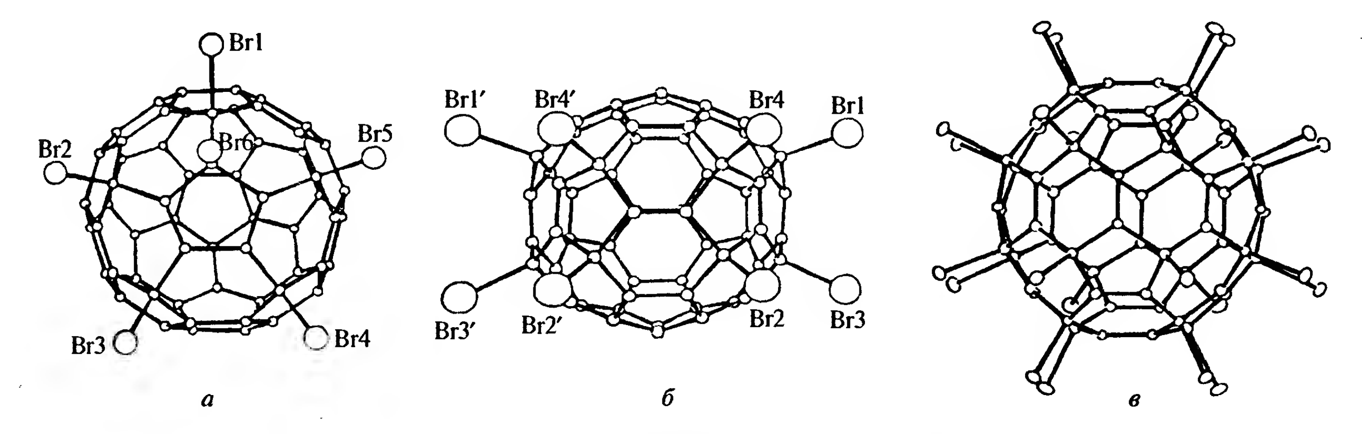


Рис. 8.9. Структуры $C_{60}Br_6$ (*а*); $C_{60}Br_8$ (*б*); $C_{60}Br_{24}$ (*в*)

Эпоксид фуллерена $C_{60}O$ образуется при УФ облучении насыщенного кислородом раствора C_{60} в бензоле [38]. Атом O образует мостик на (6 : 6)-связи в замкнутой структуре фуллерена. То же вещество образуется как один из продуктов реакции C_{60} с диметилдиоксираном $Me_2\overline{COO}$ (см. ниже) [39].

Фуллеролы $C_{60}(OH)_n$ ($n = 24$–36) могут быть синтезированы воздушным окислением бензольного раствора C_{60} с использованием водного раствора NaOH, содержащего несколько капель Bu_4NOH в качестве наиболее эффективного катализатора: темно-фиолетовый бензольный раствор быстро обесцвечивается и в осадок выпадает густая коричневая масса. В результате дальнейшей реакции с бóльшим количеством воды в течение 10 часов получается прозрачный красно-коричневый раствор, из которого вакуумным выпариванием выделяют коричневый твердый продукт [40]. Другой путь получения водорастворимых фуллеролов лежит через гидроборирование C_{60} с последующей обработкой либо ледяной уксусной кислотой, либо водным раствором $NaOH/H_2O_2$. Предполагается, что связи C–H в гидрированном фуллерене легко окисляются до групп C–OH [41].

Восстановление фуллеренов до фуллеридов. Обратимое электрохимическое восстановлении C_{60} в безводной смеси диметилформамида и толуола при низких температурах приводит к образованию чувствительных к воздуху окрашенных анионов C_{60}^{n-}, ($n = 1$–6). Средние точки потенциала восстановления $E_{1/2}$ при –60 °C равны –0,82, –1,26, –1,82, –2,33, –2,89 и –3,34 В соответственно [42]. Могут также использоваться растворы в жидком NH_3 [43]. Таким образом, C_{60} — очень сильный окислитель. Его первый потенциал восстановления по крайней мере на 1 В более положителен, чем соответствующие потенциалы полициклических ароматических углеводородов. C_{70} также может обратимо восстанавливаться, были обнаружены различные ионы вплоть до C_{70}^{6-}.

Химическое восстановление щелочными металлами приводит к образованию твердых фуллеридов, иногда сольватированных. Так, известны фуллериды состава M_nC_{60} с $n = 1$ для M = Rb, Cs и с $n = 2, 3, 4, 6$ для M = Na, K, Rb и Cs. Альтернативный способ — обработка C_{60} в толуоле раствором $Na[Mn(\eta^5\text{–}C_5Me_5)_2]$ в ТГФ, приводящая с выходом 80% к темно-пурпурному чувствительному к воздуху и влаге кристаллическому сольвату $NaC_{60} \cdot 5thf$ [44].

Интерес к несольватированным соединениям M_nC_{60} резко вырос, когда выяснилось, что некоторые из них хорошо проводят электричество. Пленки C_{60}, обработанные парами щелочного металла, становятся органическим металлом. Некоторые из таких пленок обладают при низких температурах сверхпроводимостью. Например, K_3C_{60}, приготовленный из стехиометрических количеств твердого C_{60} и паров калия, имеет T_c 19,3 K. Его структура — это гранецентрированная решетка самого C_{60}, в которой ионы K занимают все октаэдрические и тетраэдрические пустоты (рис. 8.10) [45].

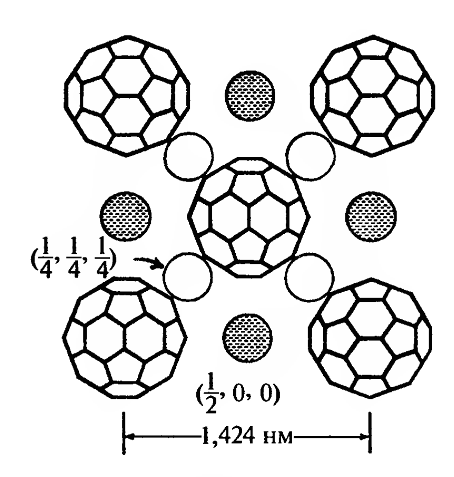


Рис. 8.10. Кубическая гранецентрированная структура K_3C_{60}, показаны тетраэдрические (○) и октаэдрические (⊘) позиции ионов K. Кратчайшее расстояние K–K равно 0,617 нм (значительно больше, чем в металлическом калии), диаметр иона C_{60}^{3-} — 0,708 нм

У Rb_3C_{60} критическая температура перехода сверхпроводящее состояние еще выше: $T_c \approx 28$ K. Вероятно, когда к C_{60} прибавляются электроны щелочного металла, они попадают в зону проводимости, образованную трижды вырожденными (t_{1u}) π-орбиталями индивидуальных молекул C_{60}. Наибольшая проводимость наблюдается, когда зона заполнена наполовину (в C_{60}^{3-}), после чего проводимость постепенно уменьшается вплоть до соединения состава M_6C_{60}, в котором зона проводимости полностью заполнена, что подтверждается экспериментальными данными: K_6C_{60} (кубическая объемно-центрированная решетка) является изолятором [46].

Реакции присоединения. Фуллерены C_{60} и C_{70} реагируют как электронодефицитные олефины с четко локализованными двойными связями. Присоединение происходит преимущественно по двойной связи, общей для двух смежных 6-членных циклов (6 : 6-связь), а второе присоединение (если оно есть) осуществляется в противоположной полусфере кластера. Первым продуктом моно-присоединения, который удалось изучить, был $[C_{60}OsO_4(NC_5H_4Bu^t)_2]$, полученный обработкой C_{60} избытком OsO_4 в 4-бутилпиридине. Это было первое производное фуллерена, исследован-

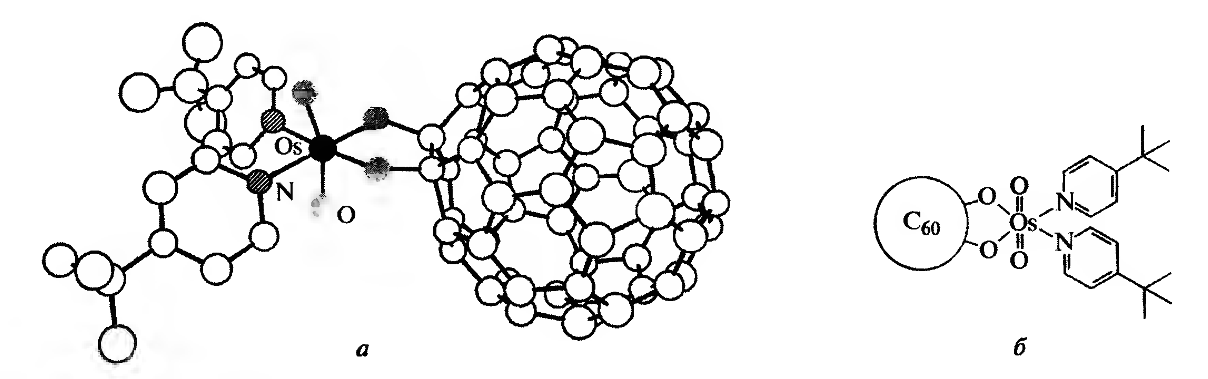


Рис. 8.11. Структура $C_{60}OsO_4(NC_5H_4Bu^t)_2$, определенная методом РСА [47] (*а*); схематическое изображение этой структуры (*б*)

ное с помощью рентгеноструктурного анализа, его строение показано на рис. 8.11 [47].

Другие реакции присоединения представлены на схеме [48].

Схема. Синтез экзоэдрических производных фуллерена. Для простоты показаны только передние части фуллеренов

Так, C_{60} взаимодействует с $[Pt^0(PPh_3)_2]$ как олефин, при этом образуется η^2-аддукт состава $[Pt(\eta^2\text{-}C_{60})(PPh_3)_2]$. В действительности, кластером фуллерена могут одновременно координироваться шесть центров M^0 с образованием $[C_{60}\{M(PEt_3)_2\}_6]$ (M = Ni, Pd, Pt), при этом 6 металлсодержащих фрагментов располагаются по осям октаэдра вокруг ядра $(\eta^2)_6\text{-}C_{60}$ [49]. Аналогично реакция C_{60} с $[Ir(CO)Cl(PMe_2Ph)_2]$ приводит к образованию двух конформационных изомеров $[(\eta^2,\eta^2\text{-}C_{60})\cdot\{Ir(CO)Cl(PMe_2Ph)_2\}_2]$, в каждом из которых атомы Ir удерживаются двойными (6 : 6)-связями, расположенными на диаметрально противоположных сторонах молекулы фуллерена. Подобным образом [50], C_{70} взаимодействует с $[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ в бензольном растворе с образованием коричневых кристаллов продукта $[Ir(\eta^2\text{-}C_{70})(CO)Cl(PPh_3)_2]$, связывание в котором обусловлено двойной (6 : 6)-связью вблизи одного из полюсов фуллерена (т.е. связь a–b на рис. 8.6). В продукте двойного присоединения $[(\eta^2,\eta^2\text{-}C_{70})\{Ir(CO)Cl(PPh_3)_2\}_2]$ используются связи a–b противоположных полюсов. Совсем недавно в дополнение к образцам с η^2-(дигапто) и η^2,η^2-(тетрагапто)-связыванием фуллерена C_{60} был идентифицирован образец η^2,η^2,η^2-(гексагапто)-координации в красном кристаллическом комплексе $[Ru_3(\mu_3\text{-}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-}C_{60})(CO)_9]$, полученном при нагревании C_{60} с $Ru_3(CO)_{12}$ *н*-гексане. В этом соединении три C=C-связи шестиугольной грани фуллерена замещают одну CO-группу в окружении каждого из атомов Ru, входящего в кластер [50а, 50б]. Может также происходить раскрытие кластера, как, например, в продукте присоединения циклопентадиенила кобальта(I) к фуллероиду C_{60}/бутадиен: $[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^2,\eta^2\text{-}C_{60}C_4H_4)]$, в котором каркас C_{60} раскрывается с образованием беспрецедентного 15-членного цикла «триметано[15]аннулена».

Возвращаясь к схеме, можно увидеть, что присоединение карбенов и силенов приводит к образованию производных фуллерена $C_{60}CR_2$ и $C_{60}SiR_2$. Имеющий сходную структуру эпоксид $C_{60}O$ уже упоминался выше (см. с. 270). Присоединение арина (циклогексадиенина), как показано на схеме, приводит к образованию [2+2]-аддукта; образование [4+2]-аддукта не идет, так как для этого требуется формирование энергетически невыгодной двойной

(5 : 6)-связи. В нуклеофильных реакциях с реактивами Гриньяра и алкилами Li получаются промежуточные соединения, которые после протолиза дают производные состава 1,9-$C_{60}RH$, а гидроборирование (на схеме не указано) приводит к образованию $C_{60}H(BH_2)$, который после протолиза превращается в 1,9-дигидрофуллерен $C_{60}H_2$. Реакции Дильса–Альдера протекают в высокой степени региоспецифично и дают с высокими выходами продукты присоединения. Реакции с дифенилдиазометаном, родственными диазоалканами и с диазоацетатами, напротив, приводят к замещенным промежуточным продуктам типа дигидропиразола (через реакцию [3+2]-циклоприсоединения), которые затем теряют N_2 с образованием термически устойчивых конечных продуктов. Это могут быть *открытые* π-гомоароматические структуры с мостиком на месте сочленения циклов (5 : 6) либо (6 : 6) (рис. 8.12,*а*, *б*), или же молекула может иметь *замкнутую* σ-гомоароматическую структуру с мостиком на границе двух шестичленных циклов (рис. 8.12,*в*).

В случае диазометана образуется $C_{60}(CH_2N_2)$ в виде термически неустойчивого раствора в толуоле; при его кипячении с обратным холодильником выделяется N_2 и образуется $C_{61}H_2$, который можно выделить из пурпурного раствора в виде темного порошка [51]. Структурный тип *а* (рис. 8.12), в котором CH_2-группа связывает мостиком открытое (5 : 6)-соединение пятичленного и шестичленного циклов, установлен на основе спектроскопических данных. Открытые азафуллероиды $C_{60}NR$ (рис. 8.12,*г*) могут быть получены из C_{60} и органических азидов RN_3 путем [3+2]-циклоприсоединения и последующей потери N_2.

Гетероатомные кластеры типа фуллерена. Возможность внедрения гетероатомов в кластеры C_n

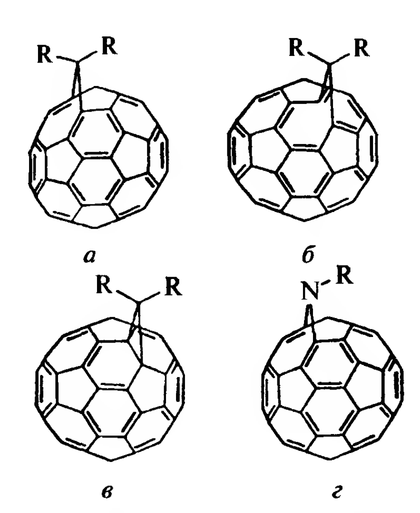


Рис. 8.12. Структуры (*а*), (*б*), (*в*), (*г*) (см. текст)

интересовала как теоретиков, так и экспериментаторов с самого начала изучения химии фуллеренов. Этот интерес усиливала хорошо известная устойчивость и распространенность органических гетероциклов. Структурная связь между C_{60} и β-ромбоэдрическим бором уже упоминалась (с. 142).

Лазерным испарением спрессованного диска из композитного материала состава графит+BN с He в качестве газа-носителя с последующим масс-спектрометрическим анализом были получены кластеры с четным числом атомов от <50 до >72 [52]. Пик для кластера с 60 атомами был самым большим; типичной оказалась смесь: C_{60} (22%), $C_{59}B$ (21%), $C_{58}B_2$ (24%), $C_{57}B_3$ (18%), $C_{56}B_4$ (9%), $C_{55}B_5$ (4%) и $C_{54}B_6$ (2%). Помещение этой смеси 60-атомных кластеров в NH_3 при 10^{-6} торр на 2 с приводило обычно к образованию $C_{60-x}\{B \cdot NH_3\}_x$ ($x = 0$–4).

Предварительные эксперименты с испарением графита в электрической дуге в потоке He, содержащем N_2 или NH_3, показали образование азотсодержащих продуктов, которым приписывали состав $C_{70}N_2$ и $C_{59}N_x$ ($x = 2$, 4, 6), структура их осталась невыясненной.

Возможность изоэлектронного замещения пар атомов C в фуллеренах группами BN (с. 198) с образованием соединений типа $C_{58}BN$ и $C_{60-2x}(BN)_x$ особенно заманчива. Вероятно, пределом замещения C_2 в фуллеренах группами BN может быть $C_{12}B_{24}N_{24}$: дело в том, что каждый фуллерен C_{60} имеет 12 пятиугольных граней, и изъятие нечетного (пятого) атома C в этих гранях привело бы к разрушению кристаллической структуры [54].

Включение атомов металла в кластеры фуллеренов. Совершенно очевидно, что внутри кластеров фуллеренов достаточно места для размещения нескольких других атомов, — фокус состоял в том, как же синтезировать такие соединения. Когда стержень из композита состава графит/La_2O_3 был подвергнут испарению при 1200 °C в атмосфере аргона, а образовавшаяся «сажа» была проэкстрагирована пиридином, среди продуктов были не только C_{60} и C_{70}, но и LaC_{60}, LaC_{70}, LaC_{74} и LaC_{82} [55]. Фотодробление под действием лазерного облучения может попарно «сдирать» атомы C, приводя к сжатию «обертки» атома металла с образованием меньших кластеров вплоть до LaC_{44}. В каждом из этих соединений La инкапсулирован в кластер C_n, т.е. это *эндо*-соединение в отличие от фуллеридов щелочных металлов, обсуждавшихся на с. 270. Принятое обозначение для этого нового типа соединений — [La@C_{60}] и т.д. Исследование методом ЭПР показывает, что истинная электронная формула имеет вид [La^{3+}@C_{60}^{3-}]. Наименьший

из известных в настоящее время эндоэдрических металлофуллеренов — [$U@C_{28}$] [56]. В этом кластере, по-видимому, 12 пятиугольников объединены в 4 группы по 3 пятиугольника в каждой, и еще есть 4 шестиугольника, все эти фрагменты расположены тетраэдрически; кластер имеет симметрию T_d. Из расчетов молекулярных орбиталей следует, что в нейтральном C_{28} не хватает $4e^-$ для полного заполнения связывающих МО, эти недостающие электроны дает включенный в кластер атом металла М в [$M^{4+}@C_{28}^{4-}$] (M = U, Ti, Zr, Hf).

Первым хорошо изученным диметаллофуллереном был [$La_2@C_{60}$]. Известны также смешанно-металлические и триметаллические соединения, например [$YLa@C_{80}$] [57] и [$Sc_3@C_{82}$] [58]. Из других металлофуллеренов известны монометаллические соединения [$M@C_{82}$] с M = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho и Er [59] и диметаллические соединения [$Ce_2@C_{80}$], [$Tb_2@C_{80}$], [$Sc_2@C_{82}$], [$Y_2@C_{82}$], [$La_2@C_{82}$] и [$Sc_2@C_{84}$], а также триметаллические соединения [$La_3@C_{106}$] и [$La_3@C_{112}$]. Состав получаемых продуктов существенно зависит от соотношения оксида металла и углерода в материале электрода [59]. Следует отметить, что в настоящее время такие соединения известны только для металлов из левой половины периодической системы, а примеры аналогичных соединений с M = Fe, Cu, Ag, Au и т.п. пока не найдены.

Некоторые недавно опубликованные книги и обзоры по методам получения, свойствам и химическим реакциям фуллеренов и их производных перечислены в ссылке [60].

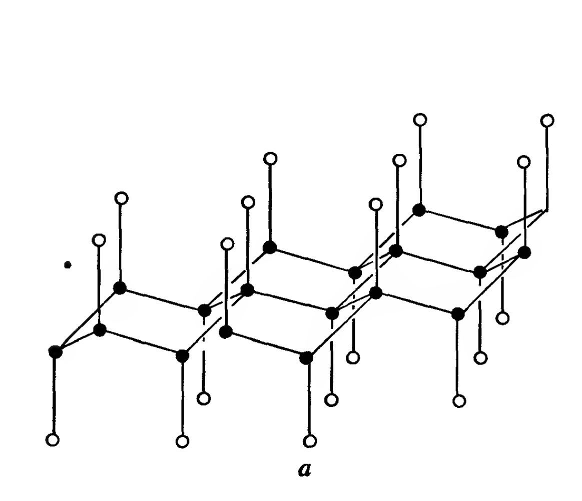
Описанные эндоэдрические металлофуллерены (и фуллериды щелочных металлов, рассмотренные на с. 270) формально относятся к карбидам металлов M_xC_y, но они ни по структуре, ни по свойствам абсолютно не похожи ни на классические карбиды металлов, ни на недавно открытые металлокарбоэдрены (metcar — меткары) (эти два типа соединений обсуждаются в разд. 8.4), ни на соединения включения графита (они обсуждаются в разд. 8.3). В завершение этого раздела, посвященного различным формам углерода, необходимо описать и сравнить химические свойства двух наиболее известных форм этого элемента, а именно алмаза и графита.

8.2.5. Химические свойства углерода

Углерод в виде алмаза химически чрезвычайно пассивен при комнатной температуре. Графит, несмотря на бо́льшую термодинамическую устойчивость, легче вступает в реакции вследствие его более уязвимой слоистой структуры. Например, он окисляется горячей концентрированной HNO_3 до меллитовой кислоты $C_6(CO_2H)_6$, в которой сохраняются плоские гексагональные фрагменты C_{12}. Графит взаимодействует с суспензией $KClO_4$ в смеси концентрированных HNO_3/H_2SO_4 состава 1 : 2 (по объему) с образованием «оксида графита» — неустойчивого продукта бледно-лимонного цвета переменной стехиометрии и структуры. Аналогичные продукты могут быть получены анодным окислением графита или реакцией с $NaNO_3/KMnO_4$/конц. H_2SO_4. Оксид графита медленно разлагается при 70 °С, а при 200 °С он эффектно сгорает с образованием CO, CO_2, H_2O и сажи. По данным ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа можно предположить, что структурным элементом являются гофрированные гексагональные сетки, состоящие из колец C_6, в основном в конформации кресла, но при этом сохраняется некоторое число С=С-связей. Кроме этого есть концевые и мостиковые атомы О и «подвешенные» ОН-группы. Возможна кето-енольная таутомерия; эмпирическую формулу можно представить как $C_6O_x(OH)_y$, где $x \approx 1{,}0$–$1{,}7$ и $y \approx 2{,}25$–$1{,}7$.

В атмосфере F_2 графит при температурах в диапазоне 400–500 °С реагирует с образованием «монофторида графита» CF_x ($x \approx 0{,}68$–$0{,}99$). Реакция катализируется HF и в этом случае может проходить при значительно более низких температурах (что, кстати, приводит к разрушению графитовых электродов при получении F_2 электролизом расплава KF/HF, см. т. 2, с. 147). При ~600 °С реакция протекает со взрывом и образованием смеси CF_4, C_2F_6 и C_5F_{12}. Цвет CF_x зависит от температуры реакции и от содержания фтора: окраска продукта светлеет по мере увеличения содержания фтора, меняясь от черного ($x \approx 0{,}7$), через серый ($x \approx 0{,}8$), серебристый ($x \approx 0{,}9$) вплоть до прозрачного белого ($x \approx 0{,}98$) [61]. Структура пока точно не установлена, но идеализированная модель слоистой решетки, показанная на рис. 8.13,*а*, объясняет наблюдаемые межплоскостные расстояния, данные ИК спектроскопии, цвет и низкую электропроводность ($\rho > 3000$ Ом · см). CF инертен, но при медленном нагревании в интервале 600–1000 °С медленно выделяет фтороуглероды C_nF_{2n+2}.

Когда газовая смесь F_2/HF приводится в контакт с тонкоизмельченным порошком графита при комнатной температуре, образуется инертное иссиня-черное бархатистое соединение, состав которого варьируется в диапазоне C_4F–$C_{3,57}F$. Расстояние



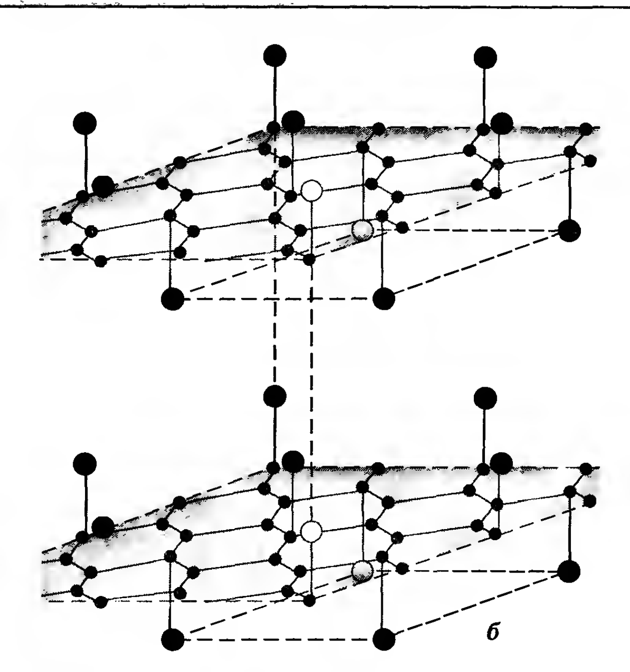


Рис. 8.13. Идеализированная слоистая решетка CF: гофрированный слой состоит из сочлененных колец C_6 в конформации кресла, атомы F занимают аксиальные позиции. Расстояние между соседними C-слоями ~0,817 нм (аналогичное расстояние в графите 0,3354 нм); плотность 2,43 г · см$^{-3}$ (*а*). Предполагаемая структура C_4F, сохраняющая плоские графитовые слои, но с регулярно расположенными над и под слоем атомами F. Расстояние между соседними C-слоями ~0,534 нм; плотность 2,077 г · см$^{-3}$ (*б*)

C–C в плоскости остается, как у графита, но между слоями расстояние возрастает до 0,534–0,550 нм в зависимости от содержания F. Данные ИК спектроскопии и рентгенографии лучше всего соответствуют структуре, изображенной на рис. 8.13,*б*. Электропроводность меньше, чем у графита, но вполне измерима (сопротивление ~2–4 Ом · см). Исследовались и другие химические и электрохимические пути синтеза соединений типа C_xF ($x < 2$) и $C_{14}F(HF)_y$ [62].

При высоких температурах углерод вступает в реакции со многими элементами, включая H (в присутствии тонкоизмельченного Ni-катализатора), F (но не с другими галогенами), O, S, Si (с. 316), B (с. 148) и многими металлами (с. 280). Он является активным восстановителем и легко реагирует со многими оксидами с выделением соответствующего элемента в виде простого вещества или с образованием его карбида. Эти реакции, отражающие высокую энтальпию образования CO и CO_2, представляют большой промышленный интерес (с. 289).

Для углерода известны все координационные числа от 0 до 8, хотя наиболее многочисленны соединения с КЧ 3 и 4. Некоторые типичные примеры приведены в дополнении 8.6. Особое внимание следует обратить на гиперкоординированные «неклассические» карбониевые ионы, такие как 5-координированный CH_5^+, квадратно-пирамидальный $C_5H_5^+$ (ср. с изоэлектронным кластером B_5H_9, с. 152), пентагонально-пирамидальный $C_6Me_6^{2+}$ (ср. с изоэлектронным B_6H_{10}, с. 152) и бициклический катион 2-норборнил $C_7H_{11}^+$ [63].

Межатомные расстояния зависят от типа связи и природы других атомов и групп, соединенных с атомами, которые связаны с углеродом. Например, длина формально одинарной связи C–C меняется от 0,146 нм в Me–CN до 0,1638 нм в $Bu^n_2PhC–CPhBu^n_2$ и до 0,167 нм в $(3,5\text{-}Bu^t_2\text{-}C_6H_3)_3C–C(C_6H_3\text{-}3,5\text{-}Bu^t_2)_3$ и $(CF_3)_2(4\text{-}FC_6H_4)C–C(C_6H_4\text{-}4\text{-}F)(CF_3)_2$ [75]. Некоторые типичные примеры приведены на рис. 8.14.

Заметим, что из-за ширины интервалов межатомные расстояния для совершенно разных пар атомов могут совпадать. Например, значение 0,133 нм соответствует расстояниям C–F, C–O, C–N и C–C; аналогично значение 0,185 нм относится C–Br, C–S, C–Se, C–P и C–Si. Общепринятая классификация связей на одинарные, двойные и тройные используется для простоты, но часто связывание требует более тонкого и детализированного описания, чем подразумевается в этой упрощенной классификации. Значения энергии связей и сравнение их с энергиями связей других элементов 14-й группы см. на с. 353. Следует подчеркнуть, что межатомные расстояния можно определить экспериментально, в то время как приписываемые порядки связи зависят от теоретической модели, а оценка энергии связи в многоатомных молекулах еще и от различных предположений о распределении об-

Дополнение 8.6. Координационные числа углерода

КЧ	Примеры	Примечания
0	Атомы C	Высокая температура, низкое давление, газовая фаза
1	CO	Стабильный газ
	CH· (карбин)	Активные свободные радикалы (промежут. частицы)
2 (линейный)	CO_2, CS_2	Стабильные газ, жидкость
	HCN, HC≡CH, NCO^-, NCS^-	Ионы изоэлектронны CO_2 и COS соответственно
	$M(CO)_n$	Концевые группы M–CO иногда <180°
	RP=C=PR (R = 2,4,6-$Bu_3^tC_6H_2$)	Угол PCP 172,6° [63]
2 (уголковый)	PH_3P:C:PPH_3	Бис(илиды) с углом PCP 130,1° (и 143,8°) [64]
	:CH_2, :CX_2 (карбены)	Активные промежуточные частицы с 1 свободной парой электронов и одной свободной орбиталью (карбены нелинейны для X = H, F, OH, OMe, NH_2, но линейны, если X менее электроотрицателен, например BH_2, BeH, Li) [65]
	·CH_2·, ·CPh_2· (метилены)	Активные промежуточные частицы с 2 неспаренными электронами
3 (плоский)	COXY (X = H, Hal, OH, OR, Ar)	Стабильные оксогалогениды, карбонаты, карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны и т.д.
	$[C(N{=}PCl_3)_3]^+[SbCl_6]^-$	Бесцветные кристаллы, полученные из $[C(N_3)_3]^+$ + PCl_3 [66]
	$M_m(CO)_n$	Кластеры карбонилов металлов с мостиковыми CO-группами: M–C(O)–M
	$[PhC(OMe)M(CO)_5]$	Стабильные металл-карбеновые комплексы, где M = Cr, W
	CH_3^+ (карбениевый ион)	Нестабильные промежуточные частицы с 1 свободной орбиталью [67]
3 (пирамидальный)	CH_3^-, CPh_3^- (карбанионы), RMgX	Нестабильные промежуточные частицы с 1 свободной парой электронов
	Ph_3C·, R_3C· (свободные радикалы)	Парамагнитные частицы различной стабильности
3 (T-образный)	$[Ta(=CH(CMe_3)_2(2,4,6,\text{-}Me_3C_6H_2)(PMe_3)_2]$	Уникальная молекула: атом H в экваториальной позиции, а угол Ta = C–CMe_3 равен 169° [68]
4 (тетраэдрический)	CX_4 и т.д.	4-Координационные ковалентные соединения, такие как CF_4, C_2H_6, CYXYZ и т.д.
	$M_m(CO)_n$	Кластеры карбонилов металлов с тройными мостиками CO-групп (т. 2, с. 268)
4 («качели», C_{2v})	$[Fe_4C(CO)_{13}]$	Карбидный атом μ_4-C в виде «шапки» над «бабочкой» Fe_4 [69]
5	Al_2Me_6	Металлорганические алкильные мостиковые соединения с трехцентровыми двухэлектронными связями (с. 246)
	$C_2B_4H_6$ и т.д.	Несколько устойчивых карборанов (с. 178)
	$[(\eta_5\text{-}C_5H_5)NiRu_3(CO)_9CCHBu^t]$	Атом C связан с $CHBu^t$ и M_4 («бабочка») [70]
	$[Os_5C(CO)_{13}HL_2]$	Карбидный атом μ_5-C связан со всеми 5 атомами Os [71]
	$[C\{AuPPh_3\}_5]^+BF_4^-$	Тригонально-бипирамидальный катион [72]
6	$C_2B_{10}H_{12}$ и т.д.	Несколько устойчивых карборанов (с. 182)
	$[C(AuPPh_3)_6]^{2+}[BF_3(OMe)]_2^-$	Октаэдрический двухзарядный катион [73]
7	$(LiMe)_4$ (кристаллы)	См. структуру на с. 106
8	Be_2C (антифлюорит)	См. структуру на с. 120
	$[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$	См. структуру на с. 466 (т. 2)

щей энергии в молекуле. Тем не менее анализ всей совокупности данных позволяет установить, что повышение порядка связи между двумя атомами сопровождается уменьшением длины связи и увеличением ее энергии. Аналогично при одном и том же порядке связи между атомом C и рядом других

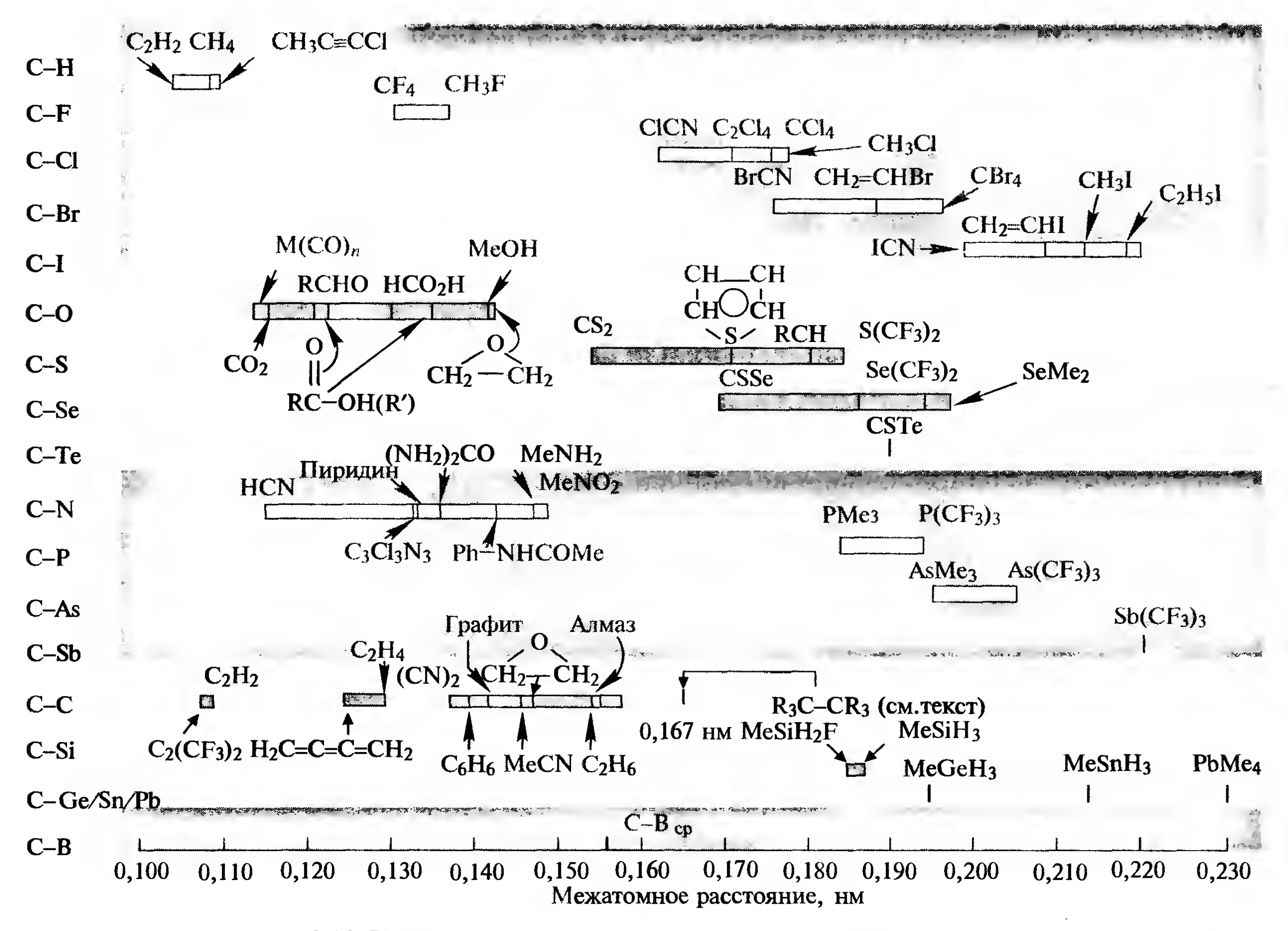


Рис. 8.14. Некоторые межатомные расстояния в соединениях углерода

элементов (С–Х) энергия связи возрастает с уменьшением длины связи.

8.3. Соединения включения графита

Большое межплоскостное расстояние между параллельными слоями в графите дает основание полагать, что связи между слоями достаточно слабые. Этим объясняется достаточно легкое расщепление графита в базальной плоскости и хорошо известная мягкость кристаллов. Это также позволяет широкому кругу веществ внедряться между слоями с образованием слоистых соединений различного состава в мягких условиях. Эти реакции часто обратимы (в отличие от реакций с кислородом и фтором, обсуждавшихся выше), и при этом сохраняется исходная решетка графита. По структуре и свойствам эти соединения не похожи на те, с которыми мы встретились ранее, поэтому далее они рассмотрены подробнее. Их можно сравнивать с веществами, получаемыми интеркалацией в некоторые слоистые силикаты (с. 329).

О первом соединении графита и щелочного металла сообщалось в 1926 г.: C_8K бронзового цвета был получен прямой реакцией графита с парами калия при 300 °С. Подобным образом ведут себя Rb и Cs. При нагревании до ~360° и пониженном давлении металл постадийно удаляется с образованием ряда соединений включения: C_8M (бронзово-красный), $C_{24}M$ (голубовато-стальной), $C_{36}M$ (темно-синий), $C_{48}M$ (черный) и $C_{60}M$ (черный). Соединения могут быть также получены электролизом расплавов металлов с электродами из графита, реакцией графита с растворами металлов в жидком аммиаке или аминах, реакциями обмена с соединениями типа М/ароматический анион-радикал. Образование интеркалатов с Li и Na идет труднее, однако прямая реакция с графитом высокой чистоты при 500 °С дает C_6Li (латунного цвета), $C_{12}Li$ (медного цвета), $C_{18}Li$ (стального цвета). В реакции с нафталидом Li в ТГФ образуются $C_{16}Li$ и $C_{40}Li$. Соответствующая реакция графита с расплав-

ленным Na при 450 °C приводит к образованию $C_{64}Na$ (темно-фиолетовый), а реакция с нафталидом Na — к соединениям состава $C_{32}Na$ и $C_{120}Na$.

Кристаллическая структура C_8K показана на рис. 8.15,*а*: графитовые слои остаются неизменными, но шестиугольники атомов C расположены строго вертикально друг над другом, а не в порядке $\cdots ABAB \cdots$, как в исходном α-графите. Между смежными слоями углерода находится слой атомов K, последние образуют соразмерную решетку, в которой расстояние между атомами K вдвое больше расстояния между центрами шестиугольников атомов C (рис. 8.15,*б*).

Изменение стехиометрии соединений включения при постадийном уменьшении содержания металла связано с изменением частоты расположения слоев металла между слоями углерода исходной решетки. Идеализированное представление такой модели показано на рис. 8.16.

На пути поиска правдоподобного механизма образования этих соединений встречается ряд сложностей. Дело в том, что прямой синтез соединения C_nM из соединения «смежной» стадии требует полного удаления атомов металла из одних слоев, и полного заполнения других слоев. Возможно, ситуация более сложная, и каждой стехиометрии соответствует набор разных соединений. Совсем недавно взаимодействием графита с расплавленным калием была синтезирована новая фаза с высоким содержанием металла; ее состав близок к C_4K. Структура включает двойные слои из атомов K между слоями графита; межплоскостное расстояние достигает при этом 0,850 нм [77].

Электрическое сопротивление интеркалационных соединений графита даже меньше, чем самого графита: сопротивление вдоль оси *а* снижено в ~10 раз, а вдоль оси *с* — в ~100 раз. Более того, в отличие от диамагнитного графита соединения включения проявляют парамагнетизм, зависящий от температуры (парамагнетизм Паули), и по электрическим свойствам похожи на металлы, у которых сопротивление растет с ростом температуры. Соответствующие данные приведены в табл. 8.2.

Удельное сопротивление и другие свойства C_nM дают основание полагать, что связывание происходит вследствие переноса электронов от атомов щелочного металла в зону проводимости графита. С этим выводом хорошо согласуется тот факт, что прямое включение металла в решетку графита наблюдается только для наиболее электроположительных элементов (1-я группа), хотя недавно (1974 г.) был обнаружен C_6Ba (первая энергия

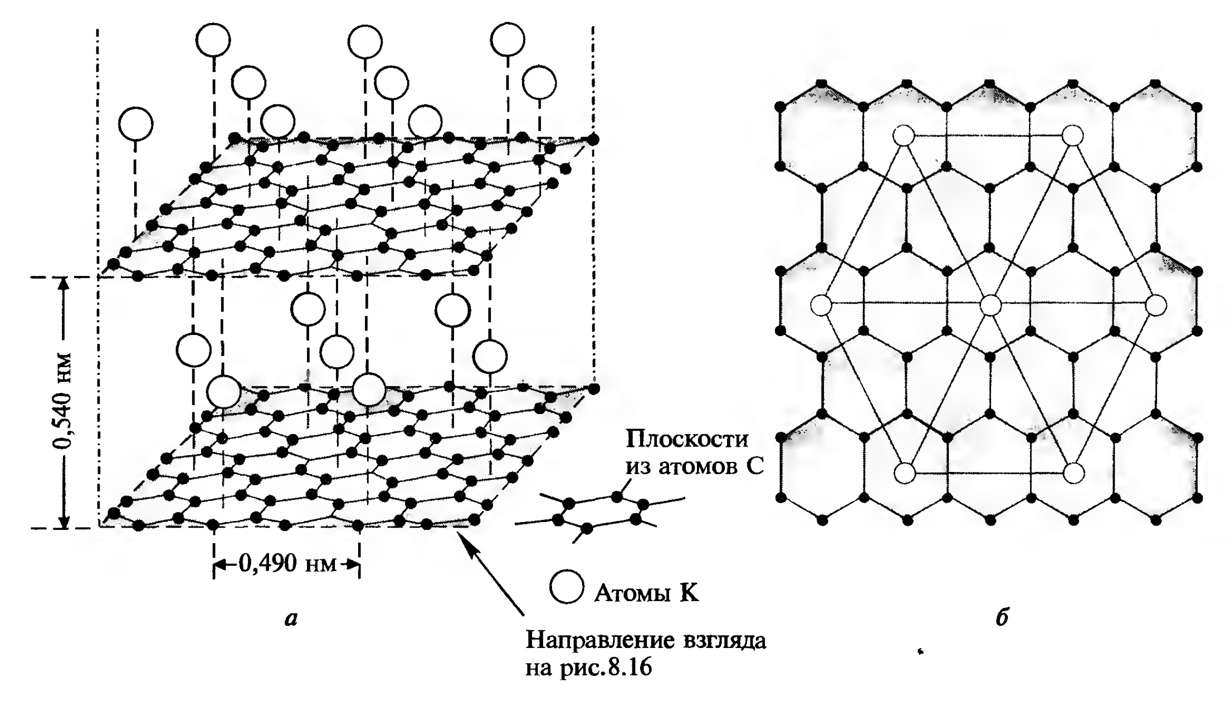


Рис. 8.15. *а* — Кристаллическая решетка C_8K, показана вертикальная упаковка графитовых слоев. Расстояние C–C внутри слоя практически совпадает с соответствующим расстоянием в исходном графите, но расстояние между слоями (0,540 нм) значительно больше, чем в графите (0,335 нм) из-за присутствия атомов K. Расстояние еще больше увеличивается при переходе к C_8Rb (0,561 нм) и к C_8Cs (0,595 нм). *б* — Треугольное расположение атомов K в C_8K. В интеркалатах других щелочных металлов $C_{12n}M$ отсутствует центральный атом M, что приводит к стехиометрии $C_{12}M$, если между всеми слоями атомов C есть слой атомов M, или же к стехиометрии $C_{24}M$, если атомами M заполнен только каждый третий слой, и т.д.

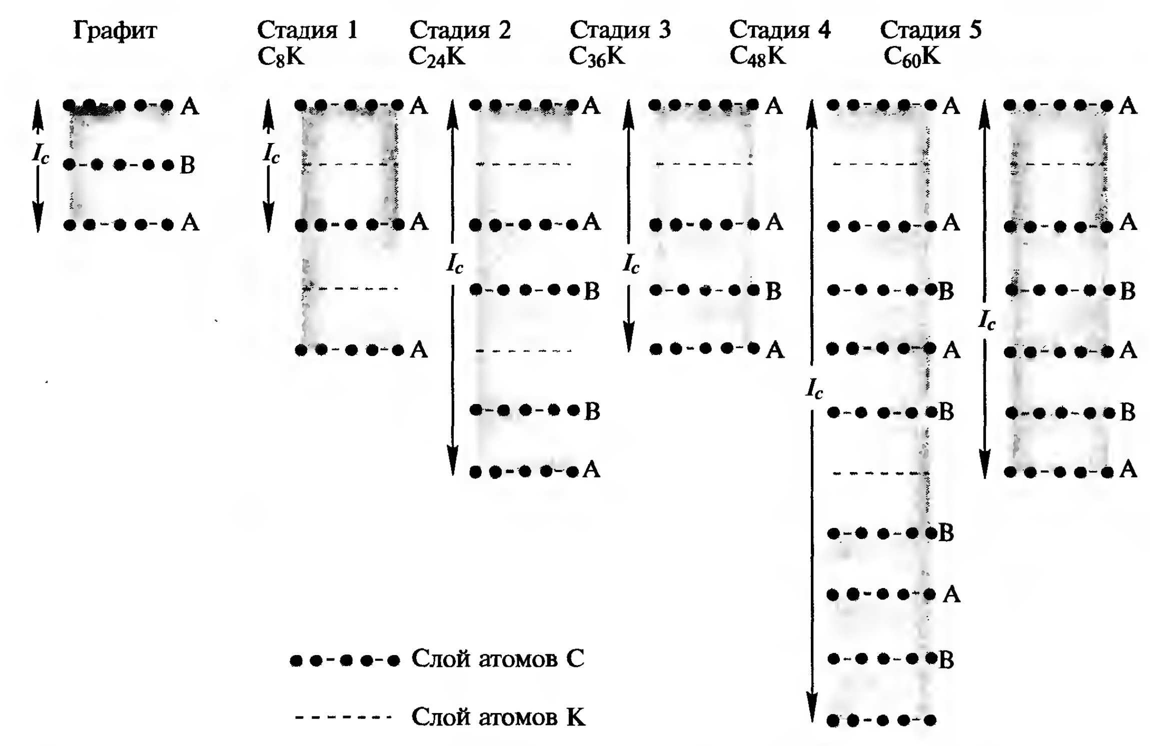


Рис. 8.16. Порядок чередования слоев из атомов углерода и металла вдоль оси *c* на различных стадиях (1–5) образования интеркалатов щелочных металлов. Из сравнения с рис. 8.15 видно, что горизонтальные плоскости на данном рисунке рассматриваются по диагонали. I_c — период повторяемости вдоль оси *c*

ионизации Ba по величине находится между энергиями ионизации Li и Na).

Соединения щелочных металлов с графитом чрезвычайно чувствительны к воздуху, а взаимодействие с водой может привести к взрыву. В целом их активность понижается с уменьшением энергии ионизации металла в последовательности Li > Na > K > Rb > Cs. В отличие от карбидов щелочных металлов M_2C_2 (с. 280), которые превращаются в углеводороды (например, ацетилен), взаимодействие интеркалатов щелочных металлов с H_2O или ROH при определенных условиях приводит к образованию только H_2, MOH и графита. Была обнаружена новая важная реакция C_8K, который при комнатной температуре спокойно реагирует с солями переходных металлов в тетрагидрофуране с образованием соответствующих слоистых соединений переходных металлов [78]:

$$nC_8K + MX_n \xrightarrow{\text{ТГФ}} C_{8n}M + nKX$$

Таблица 8.2. Сопротивление графита и его соединений включения

Вещество	ρ (90 K), Ом · см	ρ (285 K), Ом · см	ρ_{90}/ρ_{285}
α-Графит	37,7	28,4	1,33
C_8K	0,768	1,02	0,75
$C_{12}K$	0,932	1,15	0,81

Примерами могут служить реакции $Ti(OPr^i)_4$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и $ZnCl_2$, которые дают $C_{32}Ti$, $C_{16}Mn$, $C_{24}Fe$, $C_{16}Co$, $C_{16}Cu$ и $C_{16}Zn$ соответственно.

Совершенно другие соединения включения с графитом образуют галогениды многих элементов, особенно те галогениды, которые сами имеют слоистую структуру или слабое межмолекулярное связывание. Первое такое соединение (1932 г.) было получено с $FeCl_3$. Хлоридные соединения включения в целом изучены лучше, хотя известны и интеркалаты фторидов и бромидов. Сообщалось о получении соединений включения следующих галогенидов:

HF; ClF_3, BrF_3, IF_5; XeF_5, $XeOF_4$

CrO_2F_2, SbF_3Cl_2, TiF_4

MF_5 (M = As, Sb, Nb, Ta,); UF_6

MCl_2 (M = Be; Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg)

MCl_3 (M = B, Al, Ga, In, Tl; Y; Sm, Eu, Gd, Tb, Dy; Cr, Fe, Co; Ru, Rh, Au; I)

MCl_4 (M = Zr, Hf; Re, Ir; Pd, Pt)

MCl_5 (M = Sb; Mo; U)

MCl_6 (M = W, U); а также CrO_2Cl_2, UO_2Cl_2

Смеси $AlCl_3$ с Br_2, I_2, ICl_3, $FeCl_3$, WCl_6

Бромиды: $CuBr_2$, $AlBr_3$, $GaBr_3$; $AuBr_3$

Соединения включения обычно синтезируют нагреванием смеси реагентов, но иногда требуется присутствие свободного Cl_2, особенно в случае «неокисляющих» хлоридов, таких как $MnCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$ и т.д. Многие из этих соединений демонстрируют разные стадии интеркалации, на первой стадии вещества обычно голубого цвета. Общим свойством многих соединений включения галогенидов является их способность выступать в качестве акцепторов пары электронов (льюисовские кислоты). Другая характерная особенность — низкие температуры сублимации. Еще одно важное свойство — способность молекул, включенных в графит, формировать слоистую решетку, геометрически соответствующую исходной решетке графита. Например, в $C_{6,69}FeCl_3$ интеркалированный $FeCl_3$ имеет слоистую структуру, похожую на структуру самого $FeCl_3$: атомы Cl образуют почти плотнейшую упаковку с некоторыми искажениями, а вдоль оси *c* увеличивается неупорядоченность. Интеркалат «первой стадии» имеет приблизительный состав $C_{\sim 6-7}FeCl_3$, на «второй стадии» состав соответствует $C_{\sim 12}FeCl_3$, а на «третьей стадии» — $C_{\sim 24-30}FeCl_3$. Другое хорошо изученное соединение образует $MoCl_5$: слои плотноупакованных молекул Mo_2Cl_{10} чередуются вдоль оси *c* с «блоками» из четырех слоев графита.

В соединениях включения такого типа наблюдается частичный перенос заряда от графита к внедренной молекуле, что можно записать как $C_{70}^{+}Cl^{-} \cdot FeCl_2 \cdot 5FeCl_3$. Аналогично формулу соединения включения $AlCl_3$ (получаемого в присутствии свободного Cl_2) можно представить как $C_{27}^{+}Cl^{-} \cdot 3AlCl_3$ или $C_{27}^{+}AlCl_4^{-} \cdot 2AlCl_3$. Этим объясняется увеличение проводимости соединений графит–галогенид металла за счет образования положительно заряженных дырок вблизи верхнего края валентной зоны. Однако, несмотря на широкие исследования с применением разнообразных экспериментальных методов, структура этих соединений до сих пор окончательно не установлена и в описании связывания в этих соединениях мнения расходятся. В недавно опубликованной работе были изучены стадии реакции интеркалации для фторидов элементов главных групп (например, с применением ионных формул):

$$2C_{12}^{+}AsF_6^{-} + AsFe_3 \rightleftharpoons 3C_8AsF_5 \quad [79]$$

$$C_{12}^{+}GeF_5^{-} + {}^1/{}_2F_2 \rightleftharpoons C_{12}^{2+}GeF_6^{2-} \quad [80]$$

$$C_{24}^{+}SiF_5^{-} + 2PF_5 \longrightarrow SiF_4(г) + [C_{24}^{+}PF_6^{-} \cdot PF_5] \quad [81]$$

$$20\,°C \; \Big\| \; \pm PF_5(г)$$

$$24C + PF_5 + {}^1/{}_2F_2 \xrightarrow{20\,°C,\ 24-32\ ч} C_{24}^{+}PF_6^{-}$$

Взаимодействие галогенов с графитом сильно различается. Фтор реагирует с образованием CF, C_2F и C_4F (с. 273), в то время как жидкий Cl_2 медленно реагирует с образованием C_8Cl, а I_2 вообще не образует соединений включения. Напротив, Br_2 легко дает интеркалаты (в несколько стадий): C_8Br, $C_{12}Br$, $C_{16}Br$ и $C_{20}Br$. Кристаллографически были также изучены $C_{14}Br$ и $C_{28}Br$, но они могут представлять собой метастабильные фазы. Важная особенность внедрения Br_2 заключается в том, что оно может быть полностью предотвращено предварительным нанесением на базальную плоскость образца графита непроницаемого для Br_2 слоя. Слоистая структура голубого интеркалата C_8Br была доказана рентгенографически; его образование сопровождается существенным снижением электрического сопротивления графита — более чем в десять раз вдоль оси *a* и вдвое вдоль оси *c*. Были также синтезированы C_8ICl и $C_{36}ICl$.

Обнаружено, что соединения включения с графитом образуют многие оксиды, сульфиды и оксокислоты. Например, известны слоистые соединения с SO_3, N_2O_5 и Cl_2O_7 (с SO_2, NO или NO_2 — нет). Оксиды CrO_3 и MoO_3, как и некоторые сульфиды (V_2S_3, Cr_2S_3(+S), WS_2, PdS(+S) и Sb_2S_5), легко образуют соединения включения. Нитраты и оксонитраты металлов также дают интеркалаты, например $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Zr(NO_3)_4$, $CrO_2(NO_3)_2$, $NbO(NO_3)_3$ и $TaO(NO_3)_3$. Недавно были обнаружены соединения включения состава $[C_{28}MoO_2(NO_3)_2 \cdot 0{,}3N_2O_5]$ [82].

Обратимая интеркалация различных оксокислот в условиях окислительного процесса приводит к слоистым «солям» графита; некоторые из них известны уже более ста лет и в настоящее время их структура хорошо изучена. Например, образование голубого соединения, соответствующего «первой стадии» взаимодействия графита с концентрированной H_2SO_4, можно описать следующим идеализированным уравнением:

$$24C + 3H_2SO_4 + {}^1/{}_4O_2 \longrightarrow C_{24}^{+}HSO_4^{-} \cdot 2H_2SO_4 + {}^1/{}_2H_2O$$

Общая стехиометрия близка к $C_8H_2SO_4$, а структура похожа на структуру C_8K (с. 277), различия проявляются лишь в чередовании углеродных

слоев вдоль оси *c* (в данном случае ···ABAB···). Установлено существование и изучены свойства нескольких фаз, соответствующих дальнейшим «стадиям» (2, 3, 4, 5, 11). Образование соединения включения сопровождается заметным уменьшением электрического сопротивления. Аналогично может быть синтезирован ряд нитратов графита, например $C_{24}^{+}NO_3^{-} \cdot 2HNO_3$ (голубой), $C_{48}^{+}NO_3^{-} \cdot 3HNO_3$ (черный) и т.д. Среди других оксокислот, способных внедряться в графит (особенно в условиях электролиза), $HClO_4$, HSO_3F, HSO_3Cl, H_2SeO_4, H_3PO_4, $H_4P_2O_7$, H_3AsO_4, CF_3CO_2H, CCl_3CO_2H и т.д. Степень интеркалации зависит и от силы кислоты, и от ее концентрации. Эти реакции следует учитывать в технологических процессах, так как они могут приводить к набуханию и разрушению графитовых электродов, используемых во многих электролитических ячейках.

8.4. Карбиды

Углерод образует бинарные соединения с большинством элементов. В этом разделе рассматриваются соединения с металлами. Соединения с водородом, галогенами, кислородом и халькогенами обсуждаются в последующих разделах. Фуллериды металлов и эндоэдрические металлофуллерены уже были рассмотрены ранее (с. 270, 272 соответственно), а металлокарбоэдрены описаны в этом разделе (с. 283). Карбид кремния обсуждается на с. 317. Общие методы синтеза карбидов металлов следующие [83].

1. Прямое соединение элементов при температуре выше ~2000 °С.
2. Реакция оксида металла с углеродом при высокой температуре.
3. Реакция нагретого металла с газообразным углеводородом.
4. Реакция ацетилена с электроположительными металлами в жидком аммиаке.

Попытки классифицировать карбиды в соответствии со структурой или типом связи встречаются с теми же трудностями, что и в случае гидридов (с. 68) или боридов (с. 145), и по тем же причинам. Общие закономерности для всех трех групп соединений похожи: это преимущественно полярные (ионные) соединения в случае электроположительных металлов, ковалентные (молекулярные) — в случае электроотрицательных неметаллов, несколько более сложные (карбиды внедрения) для элементов середины *d*-блока. Есть несколько элементов, для которых карбиды либо плохо изучены, либо нестабильны, либо вообще не существуют. Это в основном переходные элементы 11-й и 12-й групп, платиновые металлы и постпереходные металлы 13-й группы.

Солеобразные карбиды, содержащие отдельные «анионы» С, иногда называют «метанидами», так как при их гидролизе преимущественно образуется метан. Подробнее других описаны Be_2C и Al_4C_3. Из этих примеров четко видно, как важен небольшой компактный катион. Be_2C синтезируют из BeO и С при 1900–2000 °С; он кирпично-красного цвета, имеет структуру антифлюорита (с. 120), разлагается до графита при нагревании выше 2100 °С. Расчеты методом *ab initio* дают основание предположить, что структура имеет преимущественно ионный характер с зарядами, близкими к формуле $Be_2^{2+}C^{4-}$ [84]. Al_4C_3, получаемый прямым соединением простых веществ в электрической печи, представляет собой бледно-желтые кристаллы с температурой плавления 2200 °С. У него сложная слоистая структура, образованная соединенными $\{AlC_4\}$-тетраэдрами двух типов. Этим определяется присутствие двух типов атомов С: один из них окружен деформированным октаэдром из 6 атомов Al на расстоянии 0,217 нм, другой — 4 атомами Al на расстояниях 0,190–0,194 нм и пятым атомом Al на расстоянии 0,221 нм. Минимальное расстояние С···С равно 0,316 нм, т.е. связи между атомами С нет. Хотя формально молекулу Al_4C_3 можно записать в ионной форме $(Al^{3+})_4(C^{4-})_3$, такое значительное разделение зарядов вряд ли происходит при наблюдаемых межатомных расстояниях.

Карбиды, содержащие группу C_2, хорошо известны. Примерами служат ацетилениды (этиниды) щелочных металлов $M^I_2C_2$, щелочноземельных металлов $M^{II}C_2$ и лантанидов LnC_2 и Ln_2C_3, т.е. $Ln_4(C_2)_3$. Соответствующие соединения с металлами 11-й группы (Cu, Ag, Au) взрывоопасны, а с элементами 12-й группы (Zn, Cd, Hg) — плохо изучены. $M^I_2C_2$ лучше всего синтезировать взаимодействием C_2H_2 с раствором щелочного металла в жидком аммиаке. Это бесцветные кристаллические вещества, бурно реагирующие с водой и окисляющиеся до карбонатов при нагревании на воздухе. Карбиды $M^{II}C_2$ можно получить нагреванием щелочноземельного металла с ацетиленом до температуры выше 500 °С. Наиболее важное соединение в этой группе — CaC_2; он производится в огромных масштабах: мировое производство в 1982 г. составило 6,4 млн т. Карбид кальция используется как главный источник ацетилена в химической промышленности и для ацетиленовой сварки.

Максимум производства карбида кальция в США пришелся на 1964 г. и составил 1,03 Мт, но затем оно существенно снизилось, так как ацетилен стал доступен из нефтехимического сырья, из термического крекинга углеводородов и как побочный продукт в производстве C_2H_4. В последние 20 лет производство CaC_2 в США было ниже 250 000 т в год (236 000 т в 1990 г.). В настоящее время главные производители — Европа (3,25 Мт/год) и Азия/Австралия (2,42 Мт/год).

В промышленности CaC_2 производится по эндотермической реакции взаимодействия известняка и кокса:

$$CaO + 3C \xrightarrow{2200-2250\,^\circ C} CaC_2 + CO; \quad \Delta H = 465{,}7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Последующий гидролиз идет с большим выделением тепла и нуждается в строгом контроле:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2; \quad \Delta H = -120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Другая промышленно важная реакция CaC_2 связана с его способностью связывать N_2 из воздуха с образованием цианамида кальция:

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1000-1200\,^\circ C} CaCN_2 + C; \quad \Delta H = -296 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Последний легко гидролизуется до цианамида H_2NCN и потому широко используется как удобрение (с. 303).

Чистый CaC_2 — бесцветное твердое вещество с температурой плавления 2300 °C. В лабораторных масштабах он может быть получен пропусканием ацетилена через раствор Ca в жидком NH_3 с последующим разложением образовавшегося комплекса при пониженном давлении и температуре ~325 °C:

$$Ca(NH_3(ж)) + 2C_2H_2 \xrightarrow{-80\,^\circ C} H_2 + CaC_2 \cdot C_2H_2 \xrightarrow{325\,^\circ C} CaC_2 + C_2H_2$$

Существует по крайней мере четыре кристаллические формы CaC_2; при комнатной температуре устойчива модификация с искаженной тетрагональной структурой типа NaCl (рис. 8.17), в которой группы C_2 ориентированы вдоль оси *c*. Этиниды Mg, Sr и Ba имеют такую же структуру и тоже гидролизуются с образованием ацетилена. Кроме того, BaC_2 абсорбирует N_2 из атмосферного воздуха с образованием $Ba(CN)_2$ (ср. с CaC_2).

Известны карбиды, содержащие почти линейные группы C_3^{4-}, например Li_4C_3, Mg_2C_3, а недавно были описаны соединения $Ca_3C_3Cl_2$ и Sc_3C_4 [85]. Так, $Ca_3C_3Cl_2$ образуется в виде прозрачных красных кристаллов при нагревании $CaCl_2$ с графитом в запаянной танталовой капсуле (900 °C, в течение 1 дня): расстояние C–C 0,1346 нм, угол 169,0°. Карбид Sc_3C_4 — вещество серо-черного металлического цвета, проявляющее парамагнетизм Паули. Оно содержит ионы C^{4-} и C_2^{2-}, а также «лишние» электроны и ионы C_3^{4-} (C–C 0,1342 нм, угол 175,8°). Состав этого карбида можно представить следующим образом: $10Sc_3C_4 \equiv [(Sc^{3+})_{30}(C^{4-})_{12} \cdot (C_2^{2-})_2(C_3^{4-})_8(e^-)_6]$ [85].

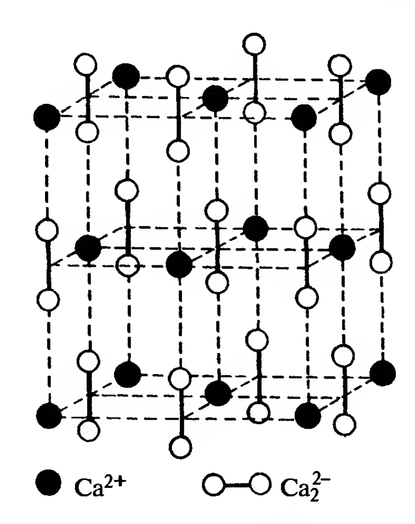


Рис. 8.17. Кристаллическая структура тетрагонального CaC_2, напоминающая структуру NaCl (с. 230). При температуре выше 450 °C параллельная ориентация групп C_2 нарушается и структура становится кубической

Карбиды лантанидов и актинидов можно получить нагреванием M_2O_3 с углеродом в электрической печи или дуговым плавлением прессованных таблеток из простых веществ в инертной атмосфере. Они содержат частицы C_2 и имеют стехиометрию MC_2 или $M_4(C_2)_3$. Карбиды MC_2 имеют структуру CaC_2 или родственную структуру более низкой симметрии, в которой частицы C_2 расположены под прямым углом к оси *c* ортогональной ячейки типа NaCl [86]. Они проявляют бóльшую активность, чем карбиды щелочноземельных металлов: легко вступают во взаимодействие с атмосферным кислородом и гидролизуются с образованием сложной смеси углеводородов. Причина этой активности в более сложной электронной структуре. Действительно, LnC_2 — проводники металлического типа (а не изоляторы, как CaC_2). Наиболее точно они могут быть представлены как этиниды Ln^{III} с дополнительным электроном, частично делокализованным в зоне проводимости кристалла. Этим объясняется выделение при гидролизе как H_2, так и C_2H_2, а также одновременное образование вос-

становленных продуктов C_2H_4 и C_2H_6 наряду с различными другими углеводородами вплоть до C_6H_{10}:

$$LnC_2 + 3H_2O \longrightarrow Ln(OH)_3 + C_2H_2 + [H]$$

Интересная особенность этинидов MC_2 и $M_4(C_2)_3$ — варьирование расстояния С–С в рядах карбидов лантанидов и актинидов (по данным нейтронографии). Ниже приведены типичные значения (в нм):

CaC_2	YC_2	CeC_2	LaC_2	UC_2
0,1192	0,1275	0,1283	0,1303	0,1350
$La_4(C_2)_3$	$Ce_4(C_2)_3$	$U_4(C_2)_3$		
0,1236	0,1276	0,1295		

Расстояние С–С в CaC_2 близко к расстоянию в ацетилене (0,1205 нм); было выдвинуто предположение, что наблюдаемое увеличение этого расстояния в карбидах лантанидов и актинидов обусловлено частичной локализацией дополнительного электрона на разрыхляющей орбитали иона этинида $[C{\equiv}C]^{2-}$ (см. т. 2, с. 273). В сесквикарбидах с соотношением $C:M = 1,5$ эффект проявляется существенно слабее, чем в дикарбидах. Соединения EuC_2 и YbC_2 отличаются от других LnC_2 по параметрам решетки и поведению при гидролизе; это может быть связано с относительной стабильностью Eu^{II} и Yb^{II} (т. 2, с. 555).

Лантаниды образуют также карбиды с высоким содержанием металла (со стехиометрией M_3C), в которых отдельные атомы С случайным образом распределены по 1/3 октаэдрических позиций ионов хлора в структуре типа NaCl. Некоторые актиниды (например, Th, U, Pu) образуют монокарбиды МС, в которых заняты все октаэдрические позиции Cl в решетке NaCl. Эта стехиометрия наблюдается также у ряда карбидов переходных металлов начала *d*-блока, например M = Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Mo, W. Эти соединения следует рассматривать как карбиды внедрения; в этом отношении лантаниды и актиниды занимают промежуточное положение в классификации карбидов, как и в случае гидридов (с. 70).

Карбиды внедрения — это тугоплавкие, чрезвычайно твердые, нелетучие материалы, сохраняющие многие характерные свойства металлов (блеск, металлическую проводимость) [87]. Приводимые в литературе температуры плавления часто находятся в интервале 3000–4000 °С. Название «карбиды внедрения» связано с тем, что атомы С в них занимают октаэдрические пустоты в плотнейшей упаковке атомов металла, хотя расположение последних не всегда такое же, как в самом металле. Размеры атомов металла должны быть достаточно большими, чтобы образовалась пустота, где мог бы разместиться атом С. Критический радиус атома М около 0,135 нм: все переходные металлы, упоминавшиеся в предыдущем абзаце, имеют для КЧ 12 радиус >0,135 нм, в то время как металлы с меньшим радиусом (например, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) не образуют карбиды состава МС, их карбиды внедрения имеют более сложную структуру (см. ниже). Если плотнейшая упаковка атомов М гексагональная (h), а не кубическая (с), то две октаэдрические пустоты с обеих сторон слоя М находятся непосредственно друг над другом и только одна из них занята углеродом. В результате возникает стехиометрия M_2C, как в V_2C, Nb_2C, Ta_2C и W_2C. Когда размещение атомов металла меняется, получаются карбиды с промежуточной стехиометрией, например Mo_3C_2 (hcc) и V_4C_3 (hhcc). Известны также упорядоченные дефектные структуры типа NaCl, например V_8C_7 и V_6C_5, иллюстрирующие разнообразие стехиометрий, встречающихся в карбидах внедрения. В отличие от «ионных» карбидов, карбиды внедрения не взаимодействуют с водой и вообще очень инертны, хотя некоторые из них при нагревании выше 1000 °С вступают в реакцию с воздухом; большинство таких карбидов разрушается под действием концентрированной HNO_3 или HF. Высокая твердость и инертность WC и TaC привели к их широкому использованию в высокоскоростных режущих инструментах.

Существует большое число карбидов Cr, Mn, Fe, Co и Ni. Они очень сложны структурно и имеют огромное промышленное значение. Так, цементит Fe_3C — важный компонент стали (т. 2, с. 404). В табл. 8.3 перечислены примеры типичных стехиометрий, однако следует отметить, что некоторые фазы могут существовать в определенном интервале составов.

Структуры с наибольшим содержанием металла часто сходны со структурами соответствующих боридов с высоким содержанием М (а также силицидов, германидов, фосфидов, арсенидов, сульфидов и селенидов). В них атом неметалла окружен тригональной призмой из атомов М с 0, 1, 2 или 3 дополнительными соседями за четырехугольными гранями призмы (с. 147). Примерами могут служить Fe_3C (цементит), Mn_3C и Co_3B, Mn_5C_2 и Pd_5B_2, Cr_7C_3 и Re_7B_3. Известно также большое число тройных карбидов, карбонитридов и оксокарбидов.

Карбиды Cr, Mn, Fe, Co и Ni значительно более активны, чем карбиды внедрения переходных металлов начала *d*-блока. Они быстро гидролизу-

Таблица 8.3. Стехиометрия некоторых карбидов переходных металлов

V_2C, V_4C_3	$Cr_{23}C_6$	$Mn_{23}C_6$, $Mn_{15}C_4$	Fe_3C, Fe_7C_3	Co_3C	Ni_3C
V_6C_5, V_8C_7	Cr_7C_3	Mn_3C, Mn_5C_2	Fe_2C	Co_2C	
VC	Cr_3C_2	Mn_7C_3			

ются разбавленной кислотой, а иногда даже водой с образованием H_2 и смеси углеводородов. Например, при гидролизе карбидов M_3C образуются H_2 (75%), CH_4 (15%) и C_2H_6 (8%) вместе с небольшими количествами высших углеводородов.

Металлокарбоэдрены (меткары)

Совершенно новый тип бинарных карбидов металлов, напоминающих фуллерены (с. 264), был случайно обнаружен в 1992 г. [88]. При испарении металлического Ti в лазерном плазменном реакторе в присутствии He, содержащего углеводороды (метан, этилен, ацетилен и бензол), в масс-спектре выходящего пучка был один доминирующий пик с массой 528, соответствующий Ti_8C_{12} [основной изотоп ^{48}Ti (73,8%): $(8 \cdot 48) + (12 \cdot 12) = 528$]. Детальное изучение распределения изотопов подтвердило молекулярную формулу. Предполагаемая структура показана на рис. 8.18,*а*. Она представляет собой пентагональный додекаэдр симметрии T_h, состоящий из 12 сочлененных пятиугольников Ti_2C_3. Каждый атом Ti связан с тремя атомами C σ-связями, а каждый атом C связан с двумя атомами Ti и одним атомом C.

Аналогичная структура, состоящая только из атомов C (C_{20}), не может быть стабильной из-за сильного внутреннего напряжения (это был бы наименьший возможный фуллерен, с. 265). Заметим, однако, что додекаэдрен $C_{20}H_{20}$, известен [89]. Структура Ti_8C_{12} может быть также описана как куб из слабо связанных атомов Ti, над каждой гранью которого располагается группа C_2 (рис. 8.18,*б*). Рассчитанные расстояния таковы [90]: Ti···Ti 0,302 нм, Ti–C 0,199 нм, C–C 0,140 нм (подразумевается наличие кратного связывания: ср. с 0,140 нм в бензоле). Для Ti_8C_{12} была также предложена альтернативная структура с симметрией T_h [90], которая, по расчетам, должна быть ниже по энергии. В этой структуре восемь атомов Ti образуют четырехшапочный тетраэдр, в котором шесть граней Ti_4 образуют конформацию «бабочки»; каждая грань Ti_4 включает также группу C_2, как показано на рис. 8.18,*в*.

Методом масс-спектрометрии были обнаружены и другие соединения рассматриваемой группы M_8C_{12} (M = V, Zr, Hf). Есть также некоторые свидетельства в пользу существования высших членов ряда, например $Zr_{13}C_{22}$, $Zr_{14}C_{23}$, $Zr_{18}C_{29}$ и $Zr_{23}C_{32}$, которые могут представлять собой сочленение нескольких кластеров. В литературе также обсуждается возможность существования супер-пентагонального кластера $M_{30}C_{45}$ с симметрией D_{5h} [91].

Как и в случае фуллеренов, дальнейшее детальное изучение зависит от разработки эффективных методов синтеза значимых количеств меткаров. Макроскопические количества Ti_8C_{12} и V_8C_{12} были получены в электрической дуге постоянного тока

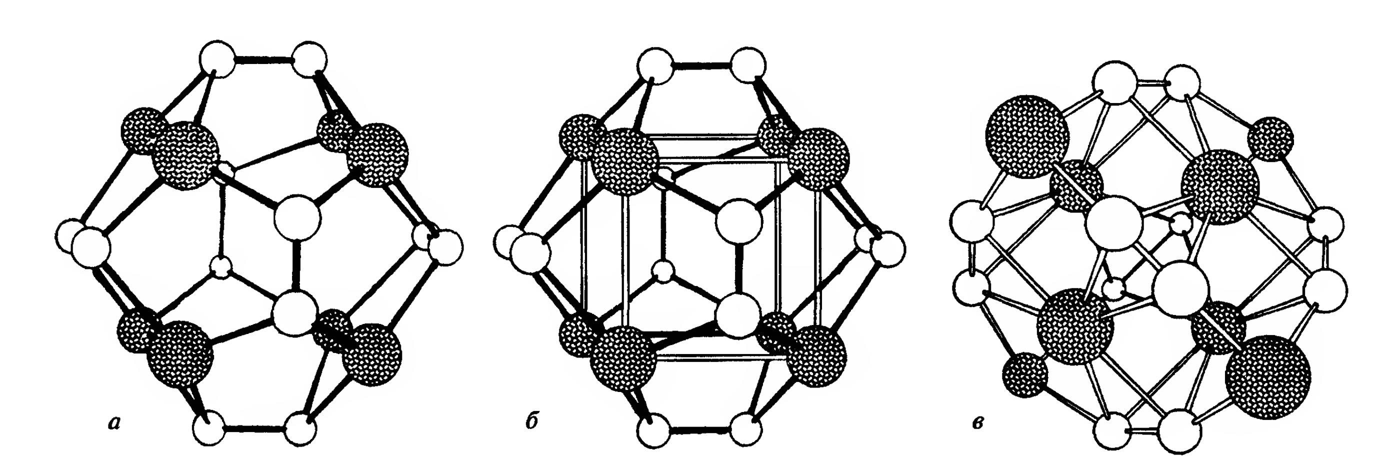


Рис. 8.18. Предполагаемая структура Ti_8C_{12} — пентагональный додекаэдр (*а*). Та же структура, представленная как куб Ti_8 с группой C_2 в виде «шапки» над каждой гранью (*б*). Альтернативная структура T_h (см. текст) (*в*)

с использованием электродов из спрессованной смеси порошков металла и графита с He в качестве охлаждающего агента [92]. В образующейся саже содержалось около 1% устойчивого на воздухе M_8C_{12} и немного C_{60} (неустойчивого на воздухе). Об изучении растворов данных пока нет, но есть масс-спектрометрические свидетельства существования $Ti_8C_{12}L_8$ ($L = NH_3$, ND_3, H_2O), а также $Ti_8C1_2(MeOH)_4$.

8.5. Гидриды, галогениды и оксогалогениды

Способность атомов C к катенации (т.е. к образованию связей с такими же атомами) ярче всего проявляется в соединениях с водородом. Разнообразные углеводороды встречаются в нефтяных отложениях и во многих других формах, они образуют различные гомологические ряды, в которых атомы C связаны в цепи, разветвленные цепи и кольца. Изучение этих соединений и их производных составляет предмет органической химии и в полном объеме обсуждается во многих учебниках и монографиях. Мы вернемся к этому вопросу далее (на с. 353) при обсуждении других элементов 14-й группы, у которых склонность к катенации значительно меньше. Метан CH_4 может служить моделью молекулярных соединений углерода с тетраэдрической координацией атома C. Некоторые свойства метана приведены в табл. 8.4, там же для сравнения даны соответствующие характеристики галогенидов углерода.

Ненасыщенные углеводороды, такие как этилен (C_2H_4), ацетилен (C_2H_2), бензол (C_6H_6), циклооктатетраен (C_8H_8) и циклические радикалы, подобные циклопентадиенилу (C_5H_5) и циклогептатриенилу (C_7H_7), образуют многие металлоорганические комплексы, выступая в роли эффективных лигандов по отношению к металлу (т. 2, с. 270–282).

Метан проявляет уникальную среди углеводородов термодинамическую стабильность. Из этого следует, что пиролитическое превращение его в другие углеводороды энергетически невыгодно, и равновесие смещено в сторону метана. Этим метан существенно отличается от боранов: умеренное нагревание B_2H_6 или B_4H_{10}, например, легко приводит к образованию смесей высших боранов (с. 162). В природе существуют большие запасы CH_4, но значительная часть его тратится в факелах, горящих над вышками на нефтяных месторождениях. Дело в том, что транспортировка его экономически невыгодна. Однако в случае удобного расположения, как, например, в Северном море, натуральный газ перекачивается по трубам на берег, где он используется в качестве топлива в быту и промышленности, а также как химическое сырье. Метан следует за CO_2 в ряду газов, приводящих к «парниковому эффекту» (с. 258); на него приходится 15–20% глобального атмосферного потепления ($CO_2 > 50\%$). Главные источники атмосферного метана — естественные болота (25%), рисовые поля (22%), животные (в основном домашние жвачные животные) (17%) и добыча угля в шахтах (16%). Всего образуется ~460 млн т метана в год.

К последним достижениям в области химии углеводородов относятся синтез и определение молекулярной структуры тетраэдрического производного $C_4Bu^t_4$ (**1**) [93], тетраэтинилметана $C(C{\equiv}CH)_4$, т.е. C_9H_4 [94], тетраэтинилэтилена $C_2(C{\equiv}CH)_4$, т.е. $C_{10}H_4$ (**2**) [95], и [1.1.1]пропеллана (**3**), молекула которого характеризуется большим внутренним напряжением [96], а также синтез самых крупных из всех до сих пор синтезированных мономерных углеводородных молекул — дендримеров полифенилэтилена $C_{1134}H_{1146}$ и $C_{1398}H_{1278}$ (молекулярные массы 14777,6 и 18079,6 соответственно) [97]. Возрастает интерес к углеводородным солям $R_1^+R_2^-$. Первым полученным соединением этого класса было устойчивое зеленовато-черное кристаллическ-

Таблица 8.4. Некоторые свойства метана и соединений CX_4

Свойство	CH_4	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4
Т. пл., °C	−182,5	−183,5	−29,9	90,1	171 (разлаг.)
Т. кип., °C	−161,5	−128,5	76,7	189,5	~130 (возг.)
Плотность, г · см$^{-3}$ (при *T*, °C)	0,424 (−164)	1,96 (−184)	1,594 (20)	2,961 (100)	4,32 (20) (тв)
$-\Delta H^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	74,87	679,9	106,7 (г) 139,3 (ж)	160 (ж)	–
Энергия связи $X_3C{-}X$, кДж · моль$^{-1}$	435	515	295	235	–

кое соединение состава $C_{48}H^+_{51}C_{61}H^-_{39}$ (плавится при 230 °С с разложением). Оно было получено перемешиванием растворов в ТГФ карбокатиона Агранатa (**4**) и карбаниона Куна (**5**) [98]. Особый интерес представляет ковалентный молекулярный углеводород R_3–R_2 (**6**), существующий в растворе в хлороформе, но кристаллизующийся при выпаривании или охлаждении с образованием ионной соли $R_3^+R_2^-$ (**7**) [99]. Обратимое ионно-ковалентное равновесие напоминает аналогичное поведение некоторых галогенидов, таких как $AlCl_3$ (с. 224), PCl_5 (с. 466), $TeCl_4$ (т. 2, с. 123), и т.д.

Ранее уже кратко упоминались производные фуллерена типа $C_{60}H_n$ (с. 268), $C_{60}H_2$ (с. 272), $C_{61}H_2$ (с. 272) и гиперкоординационные неклассические карбониевые ионы (с. 274).

Обратимся к простым галогенидам углерода. Тетрафторметан (CF_4) — исключительно устойчивый газ с температурой плавления, близкой к температуре плавления CH_4 (см. табл. 8.4). В лабораторных масштабах он может быть получен взаимодействием SiC с F_2 либо фторированием CO_2, CO или $CoCl_2$ фторидом серы SF_4. В промышленности его производят путем быстрой реакции F_2 с CF_2Cl_2 или CF_3Cl либо электролизом MF или MF_2 с использованием графитового анода. Чистый CF_4 впервые был получен в 1926 г.; C_2F_6 был выделен в 1930 г., а C_2F_4 — в 1933 г., но различные гомологические ряды фторуглеродов были выделены и идентифицированы только после 1937 г. Замещение H на F существенно повышает и термическую устойчивость, и химическую инертность соединения вследствие большой прочности связи C–F (табл. 8.4). Соответственно, фторуглероды устойчивы по отношению к кислотам, щелочам, окислителям, восстановителям и вообще к боль-

(**1**) (**2**) (**3**)

(**4**) R_1^+ (**5**) R_2^-

(6) $R_3–R_2$ (7) $R_3^+R_2^-$

шинству химических веществ вплоть до 600 °С. Они не смешиваются ни с водой, ни с углеводородными растворителями, а в комбинации с другими веществами они придают водо- и грязеотталкивающие свойства бумаге, различным тканям и материалам [100]. Тетрафторэтилен (C_2F_4) может полимеризоваться с образованием химически инертного термостойкого пластика политетрафторэтилена (тефлона), обладающего чрезвычайно низким коэффициентом трения. Растет его применение в качестве защитного покрытия для антипригарной кухонной посуды, в бритвенных лезвиях и подшипниках. Тефлон производят частичным фторированием хлороформа под действием HF в присутствии $SbFCl_4$ в качестве катализатора с дальнейшим термолизом CF_2ClH до C_2F_4 и последующей полимеризацией:

$$CCl_3H \longrightarrow CF_2ClH \xrightarrow{\Delta} C_2F_4 \longrightarrow (C_2F_4)_n$$

Как лиганды C_2F_4 и другие ненасыщенные фторуглероды заметно отличаются от алкенов (т. 2, с. 271).

Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) CCl_4 — растворитель с характерным запахом, используемый как в лаборатории, так и в промышленности. Обычно его получают реакцией CS_2 или CH_4 с Cl_2. Применение его в качестве растворителя несколько уменьшилось из-за его токсичности, но CCl_4 все еще широко используется в качестве промежуточного вещества в синтезе фреонов, таких как $CFCl_3$, CF_2Cl_2 и CF_3Cl [100]:

$$CCl_4 + HF \xrightarrow{SbFCl_4} CFCl_3 + HCl$$

$$CFCl_3 + HF \xrightarrow{SbFCl_4} CF_2Cl_2 + HCl$$

Катализатор, используемый в этих реакциях, образуется при взаимодействии HF и $SbCl_5$. Фреоны проявляют уникальное сочетание свойств, делающих их идеальными хладагентами и пропеллентами. У них низкие температура кипения, вязкость и поверхностное натяжение, высокая плотность, они нетоксичны, не воспламеняются, не имеют запаха, химически инертны и термически устойчивы. Чаще всего используется CF_2Cl_2 (т. кип. –29,8 °С). В 1960-х гг. рынок фреонов и других фторуглеродов быстро расширялся: только в США в 1964 г. производство превысило 200 000 т (417 000 т в 1990 г.), мировое же производство было почти в три раза больше. Уже в 1977 г. производство баллончиков с аэрозолями составило $2,4 \cdot 10^9$ штук. Однако при этом растет озабоченность тем, что хлорфторуглероды из аэрозолей постепенно проникают в верхние слои атмосферы, где они могут через ряд сложных химических реакций приводить к разрушению озонового слоя Земли (с. 567). По этой причине в США с 15 октября 1978 г. началось принудительное свертывание именно этого применения фреонов; объем производства хлорфторуглеродов ограничивается Монреальским Протоколом, принятым в сентябре 1981 г.

Тетрабромметан CBr_4 — светло-желтое твердое вещество, значительно менее устойчивое, чем более легкие тетрагалогениды углерода. Его получают бромированием CH_4 бромом Br_2 или HBr или, что удобнее, взаимодействием CCl_4 с Al_2Br_6 при 100 °С. Закономерное снижение термической стабильности сохраняется и при переходе к CI_4—

ярко-красному кристаллическому веществу, по запаху напоминающему I_2. Его синтезируют по реакции галогенного обмена между CCl_4 и EtI, катализируемой $AlCl_3$.

Оксогалогениды углерода — это реакционноспособные газы или летучие жидкости, молекулы которых имеют плоское строение с симметрией C_{2v}. Они изоэлектронны соединениям типа BX_3 (с. 188), связывание в них лучше всего описывать в терминах молекулярных орбиталей, охватывающих все 4 атома, а не в виде локализованных орбиталей, как это подразумевается в формуле $X_2C{=}O$. Некоторые физические свойства и геометрические параметры молекул приведены в табл. 8.5. Эти данные практически не нуждаются в комментариях; стоит только отметить, что, как и следовало ожидать, угол XCX существенно меньше значения 120°, характерного для более симметричных изоэлектронных частиц BX_3 и CO_3^{2-}. Расстояние C–Br необычно большое; оно взято из ранних дифракционных измерений и, возможно, нуждается в проверке.

Известны также смешанные оксогалогениды. Они обладают промежуточной летучестью по сравнению с соответствующими несмешанными оксогалогенидами, например: COFCl (т. кип. –42 °С), COFBr (т. кип. –20,6 °С). COI_2 неизвестен, но COFI синтезирован (т. пл. –90 °С, т. кип. 23,4 °С). Были использованы следующие пути синтеза: COFCl из $COCl_2/HF$; COFBr из CO/BrF_3; COFI из CO/IF_3; COClBr из CCl_3Br/H_2SO_4.

Оксофторид COF_2 можно получить фторированием $COCl_2$ обычными фторирующими агентами, такими как NaF/MeCN или SbF_5/SbF_3. Другой путь лежит через прямое фторирование CO дифторидом серебра AgF_2. Фториды тяжелых щелочных металлов реагируют с COF_2 в MeCN с образованием трифторметоксидов $MOCF_3$; COF_2, как и другие оксогалогениды углерода, быстро гидролизуется водой до CO_2 и HX. Это вещество используется в лабораториях для синтеза широкого круга фторорганических соединений.

Фосген $COCl_2$ высокотоксичен и требует очень осторожного обращения. Он впервые был получен в 1812 г. Джоном Дэви (братом сэра Гемфри Дэви) действием солнечного света на смесь CO + Cl_2. Отсюда и произошло его удивительное название: от греческого φως — *phos*, «свет» и γενης — *genes*, «порожденный». Сейчас это вещество производится в промышленном масштабе, объем его производства измеряется килотоннами. Его получают каталитическим соединением двух газов над активированным углем (с. 260). В 1916 г. его недолго и неэффективно использовали в качестве отравляющего газа; в настоящее время его применяют для получения изоцианатов — полупродуктов для получения полиуретанов. Он также действует как лиганд (основание Льюиса) по отношению к $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ и т.д., образуя аддукты $Cl_2CO{\rightarrow}MCl_n$; $COCl_2$ используется и в качестве хлорирующего агента, он превращает оксиды металлов в хлориды высокой чистоты. Фосген реагирует с NH_3 с образованием главным образом мочевины $CO(NH_2)_2$ наряду с конденсированными соединениями, такими как гуанидин $C(NH)(NH_2)_2$, биурет $NH_2CONHCONH_2$ и циануровая кислота, т.е. *цикло*-$[CO(NH_3)]_3$ (с. 303).

Недавно было показано, что $COBr_2$ может использоваться как бромирующий агент в синтезе бромидов *d*- и *f*-элементов, а также оксобромидов [101]. Так, при нагревании V_2O_5 с избытком $COBr_2$ в запаянной трубке Кариуса при 125 °С в течение 10 дней количественно образуется $VOBr_2$; он получается в результате термодинамически выгодной реакции, приводящей к образованию CO_2: $V_2O_5 + 3COBr_2 \longrightarrow 2VOBr_2 + 3CO_2 + Br_2$. Аналогично, из MoO_2, Re_2O_7, Sm_2O_3 и UO_3 были получены MoO_2Br_2, $ReOBr_4$, $SmBr_3$ и $UOBr_3$ соответственно.

Таблица 8.5. Некоторые физические свойства и молекулярные параметры соединений COX_2

Свойство	COF_2	$COCl_2$	$COBr_2$
Т. пл, °С	−114	−127,8	–
Т. кип., °С	−83,1	7,6	64,5
Плотность (T °С), г·см$^{-3}$	1,139 (−144)	1,392 (19)	–
Расстояние (C−O), нм	0,1174	0,1166	0,113
Расстояние (C−X), нм	0,1312	0,1746	(0,205)
Угол X−C−X	108,0°	111,3°	110±5°
Угол X−C−O	126,0°	124,3°	~125°

8.6. Оксиды и карбонаты

Углерод образует два чрезвычайно устойчивых оксида (CO и CO_2), три значительно менее устойчивых оксида (C_3O_2, C_5O_2 и $C_{12}O_9$), ряд неустойчивых или плохо изученных оксидов (C_2O, C_2O_3 и др.) и нестехиометрический оксид графита (с. 273). Среди перечисленных оксидов особую роль играют CO и CO_2, их химия рассматривается ниже после краткого описания некоторых других оксидов.

Диоксид триуглерода C_3O_2, часто называемый недокисью или субоксидом углерода, а в Chemical Abstracts имеющий громоздкое название 1,2-пропадиен-1,3-дион, является газом с отвратительным запахом, получаемым дегидратацией малоновой кислоты $CH_2(CO_2H)_2$ над P_4O_{10} при пониженном давлении и 140 °С или термическим разложением бис(триметилсилил)малоната $CH_2(CO_2SiMe_3)_2$ [102]. Температура плавления C_3O_2 –112,5 °С, температура кипения 6,7 °С, он устойчив при –78 °С и полимеризуется при комнатной температуре с образованием желтого твердого вещества. Молекулы C_3O_2 линейные (симметрия $D_{\infty h}$), их формулу можно записать в виде O=C=C=C=O в соответствии с короткими межатомными расстояниями С–С 0,128 нм и С–О 0,116 нм. При температуре выше 100 °С полимеризация приводит к рубиново-красному твердому веществу; при 400 °С получается продукт фиолетового цвета, а при 500 °С полимер разлагается до углерода. В основе структур всех полимеров лежит полициклический шестичленный лактон. C_3O_2 легко гидратируется до малоновой кислоты и реагирует с NH_3 и HCl с образованием соответствующих амида $CH_2(CONH_2)_2$ и хлорида $CH_2(COCl)_2$ [103]. Сообщалось, что при термолизе C_3O_2 в проточной системе образуется жидкий продукт C_5O_2, хотя удобнее его получать фотолизом или термолизом трис(диазо)кетона *цикло*-1,3,5-$C_6O_3(N_2)_3$ [103]. C_5O_2 представляет собой желтое твердое вещество, разлагающееся при температуре выше –90 °С. В растворе он остается без изменений в течение нескольких дней даже при комнатной температуре. Отметим, что C_5O_2 — это следующий после CO_2 и C_3O_2 член в серии линейных цепочек OC_nO, где n — нечетное, как того требует простая теория π-связывания. Другой относительно стабильный низший оксид — $C_{12}O_9$, белое возгоняющееся твердое вещество, ангидрид меллитовой кислоты $C_6(COOH)_6$.

Прямое окисление углерода при недостатке кислорода или воздуха приводит к образованию CO, при достаточном их количестве образуется CO_2. Некоторые свойства этих знакомых газов и C_3O_2 представлены в табл. 8.6. Большая прочность связи С–О подтверждает значительную термическую устойчивость этих молекул, но соединения достаточно химически активны, и многие их реакции имеют большое промышленное значение. Некоторые из них более полно обсуждаются в дополнении 8.7.

Природа связывания, особенно в CO, привлекала большое внимание из-за необычного координационного числа (1) и степени окисления углерода (+2): эта проблема подробно обсуждается на с. 266 (т. 2) в связи с образованием комплексов металл–карбонил.

Чистый CO может быть получен в лаборатории дегидратированием муравьиной кислоты (HCOOH) концентрированной серной кислотой при ~140 °С. CO — горючий газ без цвета и запаха. Он довольно токсичен из-за его способности образовывать комплекс с гемоглобином, который примерно в 300 раз устойчивее, чем комплекс кислород–гемоглобин (т. 2, с. 427): таким образом блокируется функция переноса кислорода эритроцитами. Это может привести к потере сознания или смерти, хотя на свежем воздухе выздоровление после легкого отравления наступает быстро и полностью. CO может быть обнаружен по его способности восстанавливать водный раствор $PdCl_2$ до металлического Pd:

$$CO + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow Pd + CO_2 + 2HCl$$

Таблица 8.6. Некоторые свойства CO, CO_2 и C_3O_2

Свойство	CO	CO_2	C_3O_2
Т. пл., °С	−205,1	−56,6 (5,2 атм)	−112,5
Т. кип., °С	−191,5	−78,5 (возг.)	6,7
$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	−110,5	−393,7	+97,8
Расстояние (С–О), нм	0,1128	0,1163	0,116
Расстояние (С–С), нм	–	–	0,128
Энергия связи (С–О), кДж · моль$^{-1}$	1070,3	531,4	–

Дополнение 8.7. Промышленно важные реакции кислорода и оксидов с углеродом

Монооксид углерода широко используется как топливо в виде генераторного газа или водяного газа и образуется также при выделении многих металлов из их оксидов восстановлением углем. Генераторный газ получают, пропуская воздух через раскаленный уголь. В его состав входит около 25% CO, 4% CO_2 и 70% N_2 со следами H_2, CH_4 и O_2. Во время процесса протекают следующие реакции:

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO;\ \Delta H^\circ = -221{,}0\ \text{кДж/моль}\ O_2;\ \Delta S^\circ = +179{,}4\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$$

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2;\ \Delta H^\circ = -393{,}5\ \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1};\ \Delta S^\circ = +2{,}93\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Водяной газ получают при пропускании пара через раскаленный уголь. В его состав входит около 50% H_2, 40% CO, 5% CO_2 и 5% $N_2 + CH_4$. Окисление C водой сильно эндотермично:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2;\ \Delta H^\circ = +131{,}3\ \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1};\ \Delta S^\circ = +133{,}7\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$$

При этом уголь охлаждается, и пар должен периодически заменяться на поток воздуха, чтобы снова нагреть уголь.

При высоких температурах, особенно в присутствии металлических катализаторов, протекает обратимое дспропорционирование CO*:

$$2CO \rightleftharpoons C + CO_2;\ \Delta H^\circ = -172{,}5\ \text{кДж/моль}\ CO_2;\ \Delta S^\circ = -176{,}5\ \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Равновесная концентрация CO составляет 10% при 550 °C и 99% при 1000 °C. Поскольку прямая реакция приводит к уменьшению числа молекул в газовой фазе, она сопровождается большим понижением энтропии. Из термодинамики известно, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, поэтому можно полагать, что обратная реакция с повышением температуры становится все менее выгодной. Термодинамические данные, характеризующие процессы образования CO и CO_2, можно графически представить в виде диаграммы Эллингхэма (рис. 8.19), в которой изменение стандартной свободной энергии в расчете на 1 моль O_2 представлено как функция абсолютной температуры.

Окисление C до CO приводит к увеличению числа молекул в газовой фазе; оно, следовательно, сопровождается значительным ростом энтропии, и повышение температуры способствует протеканию реакции. При окислении до CO_2 число молекул в газовой фазе, напротив, остается неизменным; изменение энтропии небольшое ($\Delta S^\circ = 2{,}93$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$), и свободная энергия практически не зависит от температуры. Две прямые (и линия, отвечающая окислению CO в CO_2) пересекаются при 983 K; из этого следует, что ΔG реакции диспропорционирования при этой температуре равно нулю. В диаграмме также представлены графики ΔG (в расчете на моль O_2) для окисления нескольких типичных металлов. В левой части диаграммы (при $T = 0$ K) $\Delta G = \Delta H$, и последовательность элементов приблизительно такая же, как в электрохимическом ряду элементов. Наклон большинства прямых приблизительно одинаков и соответствует расходу 1 моль газообразного O_2. Небольшое изменение наклона происходит при температуре фазовых переходов или при температуре плавления металлов. Более значительное изменение наклона наблюдается в точке кипения металла. Например, для MgO(тв) наклон возрастает почти втрое при температуре кипения Mg, поскольку выше этой температуры из газовой фазы удаляются три молекулы ($2Mg + O_2$), а не одна (O_2).

Такие диаграммы очень удобны для анализа большого объема информации, используемой в восстановительной металлургии [105]. Например, очевидно, что при температуре ниже 710 °C (983 K) углерод является более сильным восстановителем в том случае, если он окисляется до CO_2, а не до CO; в то время как выше этой температуры справедливо обратное. Поскольку восстановление оксида металла углеродом происходит, когда соответствующая величина ΔG отрицательна, возможность такого восстановления увеличивается с повышением температуры: Zn (и Cd) могут быть восстановлены при относительно низких температурах, а MgO может восстанавливаться при температурах, близких к 2000 K. Следует, однако, с осторожностью предсказывать результат таких реакций, так как некоторые восстановительные процессы, возможные с точки зрения термодинамики, в действительности не идут из-за того, что металл образует карбид (например, Cr, Ti). Температура, при которой в ходе диссоциации оксидов различных металлов достигается заданное значение давления кислорода, также может быть найдена из диаграммы. Поскольку $-\Delta G = RT\ln K_p$, а в рассматриваемых реакциях $-\Delta G = 2{,}303RT\lg\{p(O_2), \text{атм}\}$, то прямая, проведенная из точки ⊙ ($\Delta G = 0$, $T = 0$) к соответствующей отметке на шкале в правой части диаграммы, пересекает линию свободной энергии интересующего элемента при искомой температуре. (Убедитесь, что это положение почти верно — на каких предположениях оно основано?)

---

* Заметим, однако, что при всех давлениях существует достаточно большой интервал температур, при которых CO_2 диссоциирует непосредственно на CO и O_2 без выпадения углерода в осадок [104]:

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + {}^1/_2O_2$$

Например, при 10^{-2} атм температура лежит в интервале 250–370 °C, при 1 атм — в интервале 320–480 °C, а при 100 атм — в интервале 406–630 °C. В каждом случае при более высокой температуре образуется также C, но всегда в присутствии некоторого количества O_2.

10—2866

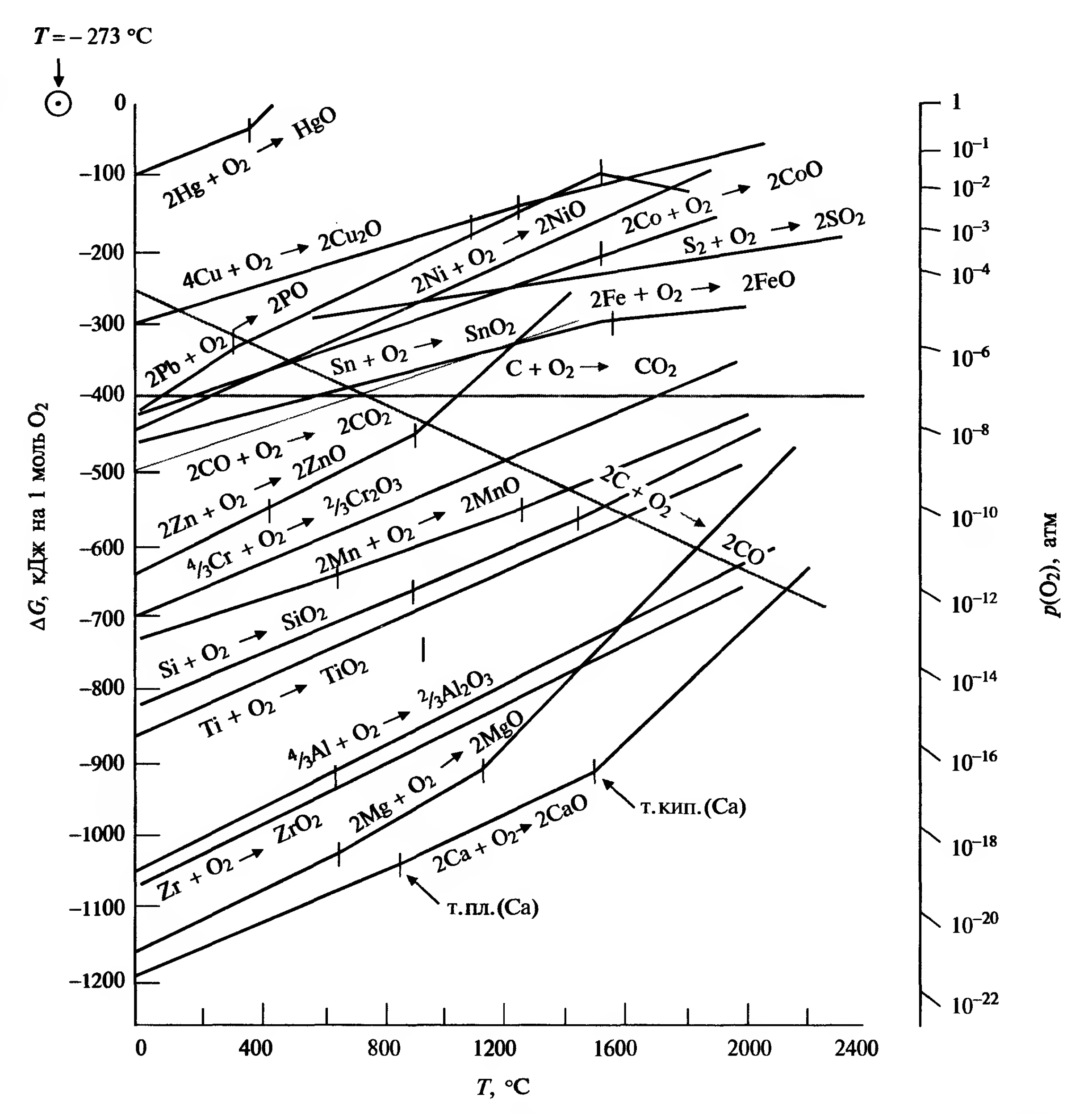


Рис. 8.19. Диаграмма Эллингхэма для свободной энергии образования оксидов металлов [F.D. Richardson, J.H.E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, **160**, 261 (1948)]. Давление кислорода при диссоциации в системе М–МО при данной температуре можно определить, если соединить точку ⊙ в левом верхнем углу рисунка с соответствующей точкой на прямой свободной энергии М–МО и экстраполировать полученную прямую до шкалы в правой части рисунка, на которую нанесены значении давления кислорода (в атм)

Количественная оценка основывается на выделении I_2 из I_2O_5 или (в отсутствие C_2H_2) на поглощении CO кислым раствором CuCl с образованием аддукта $[Cu(CO)Cl(H_2O)_2]$.

При повышенных температурах CO образует формиаты при взаимодействии с гидроксидами щелочных металлов и ацетаты при взаимодействии с метоксидами щелочных металлов:

$$CO + NaOH \longrightarrow HCO_2Na;$$

$$CO + MeONa \longrightarrow MeCO_2Na$$

Реакции со щелочными металлами в жидком NH_3 приводят к восстановительному «объединению» с образованием соли $Na_2C_2O_2$, содержащей линейные группы $NaOC{\equiv}CONa$, упакованные в цепи. CO реагирует с Cl_2 и Br_2, давая COX_2 (с. 287), а с жидкой серой — с образованием COS. При высоких давлениях CO расщепляет B_2H_6 с образованием «симметричного» аддукта BH_3CO (с. 163), но в присутствии $NaBH_4$/ТГФ реакция идет по другому пути и приводит к циклическому B-триметилбороксолу:

$$^3/_2B_2H_6 + 3CO \xrightarrow[\text{ТГФ}]{NaBH_4} Me\overline{BOB(Me)OB(Me)O}$$

С BR_3 CO вступает во взаимодействие, приводящее через ряд последовательных превращений к образованию триалкилметилбороксола $(R_3CBO)_3$. В присутствии других реагентов образуются иные продукты, например, присутствие водного раствора щелочи приводит к R_3COH, реакция в воде с последующей обработкой пероксидом щелочного металла ведет к R_2CO, а с щелочным $NaBH_4$ реакция завершается образованием RCH_2OH (с. 164). CO может также внедряться по связи M–C (M = Mo, W; Mn, Fe, Co; Ni, Pd, Pt):

$$MeMn(CO)_5 + CO \longrightarrow MeC(O)Mn(CO)_5$$

Подробное обсуждение CO как лиганда и химии карбонилов металлов приводится на с. 267-270 (т. 2). CO — ключевой промежуточный продукт в каталитическом получении широкого круга органических соединений. В число этих процессов входят [106, 107]:

1. Каталитическое получение метанола (230–400 °C, 50–100 атм):

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

2. Гомогенное карбоксилирование метанола с катализатором I^-/Rh (175–195 °C, 30 атм), в настоящее время это основной путь синтеза уксусной кислоты:

$$MeOH + CO \longrightarrow MeCO_2H$$

3. Гидроформилирование олефинов с образованием спиртов (оксо-процесс) [108]:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CHO \xrightarrow{H_2O} R(CH_2)_3OH$$

4. Синтез Реппе — получение метилакрилата и уксусной кистоты (100–190 °C, 30 атм на Ni катализаторе или 40 °C и 1 атм с использованием $Ni(CO)_4$ и в качестве источника CO, и в качестве катализатора):

$$HC{\equiv}CH + MeOH + CO \longrightarrow CH_2{=}CHCO_2Me \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CHCO_2H$$

5. Синтез метана по Сабатье (230–450 °C, 1–100 атм, Ni катализатор):

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

6. Гидрогенирование по Фишеру–Тропшу, приводящее к образованию смеси линейных цепочек алифатических, олефиновых и окисленных углеводородов [109]. Несмотря на огромное количество исследований, проведенных за последние два десятилетия, этот процесс еще не стал экономически целесообразным, за исключением особых случаев, как, например, в Южной Африке [110].

Бóльшая часть промышленно производимого CO используется на месте.

Постоянно исследуются все новые реакции CO или потенциально важные для промышленности, или интересные с научной точки зрения. В число недавних примеров входят:

1. Аминирование аммиаком над цеолитным катализатором при 350–400 °C, приводящее к образованию метиламина (и небольшого количества диметиламина) [111]:

$$CO + 3NH_3 \xrightarrow{HZSM\text{-}5} CH_3NH_2 + H_2O + N_2 + H_2$$

2. Восстановительное объединение двух лигандов CO с образованием координационного алкинового производного; например, обработка комплекса Ta^I состава $[Ta(CO)_2(dmpe)_2Cl_2]$ активированной пылью Zn в ТГФ, а затем — Me_3SiCl приводит с 25%-ным выходом к $[Ta(Me_3SiOC{\equiv}COSiMe_3)(dmpe)_2Cl]$, который можно, в свою очередь, гидролизовать до соответствующего комплекса дигидроксиацетилена HOC=COH [112].

Диоксид углерода CO_2 значительно менее летуч, чем CO (с. 288). Это один из основных промышленных химических продуктов, но как химикат он используется нечасто. Применение его, как правило, связано с его физическими свойствами: его используют как охлаждающий агент, для газирования напитков, при получении облегченных (вспененных) пластмасс, а также как газ для создания инертной атмосферы (см. дополнение 8.8). Большее химическое значение имеет синтез из $^{14}CO_2$ радиоактивных соединений, содержащих ^{14}C. Для удобства $^{14}CO_2$ сохраняется в виде карбоната. ^{14}C вырабатывается в ядерном реакторе путем (n, p)-реакции нитрида или нитрата (см. т. 2, с. 573). В настоящее время в готовом виде доступны более 500 соединений с меткой ^{14}C. Многие синтезы начинаются с одной из следующих реакций:

1. $NaH^{14}CO_3 + H_2/Pd/C \longrightarrow H^{14}CO_2H$
2. $^{14}CO_2 + RMgX \longrightarrow R^{14}CO_2H$
3. $^{14}CO_2 + LiAlH_4 \longrightarrow {}^{14}CH_3OH$
4. $Ba^{14}CO_3 + Ba \longrightarrow Ba^{14}C_2 \xrightarrow{H_2O} {}^{14}C_2H_2$
5. $Ba^{14}CO_3 + NH_3 \longrightarrow Ba^{14}CN_2 \longrightarrow {}^{14}C/N$-соединения

Дополнение 8.8. Производство и применение CO_2

В небольших количествах CO_2 можно легко получить действием кислот на карбонаты. В промышленном масштабе CO_2 получают главным образом как побочный продукт в процессе синтеза аммиака: необходимый в этом синтезе H_2 вырабатывается либо в каталитической реакции (а), либо в реакции (б), в которых образуется и CO_2:

$$\text{а) } CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2; \quad \text{б) } CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

Экономически выгодно также извлечение CO_2 из отходящих газов, образующихся в результате сгорания углесодержащего топлива, при брожении сахаров и обжиге известняка: извлечение осуществляют обратимой абсорбцией водными растворами Na_2CO_3 или этаноламина (процесс Гирботола):

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \underset{\text{нагревание}}{\overset{\text{охлаждение,}}{\rightleftharpoons}} 2NaHCO_3$$

$$2HOC_2H_4NH_2 + H_2O + CO_2 \underset{100-150\ ^\circ C}{\overset{25-65\ ^\circ C}{\rightleftharpoons}} (HOC_2H_4NH_3)_2CO_3$$

В некоторых местах CO_2 можно получить из природных газовых скважин. Примесь H_2S удаляется окислением с использованием буферного щелочного раствора, насыщенного $KMnO_4$:

$$3H_2S + 2KMnO_4 + 2CO_2 \longrightarrow 3S + 2MnO_2 + 2KHCO_3 + 2H_2O$$

В последние годы объем производства CO_2 быстро увеличивался, и в 1980 г. только в США превысил 33 млн т, причем бóльшая его часть использовалась непосредственно на месте производства.

Наиболее широко CO_2 применяется в качестве охлаждающего агента, на это расходуется ~52% от всего количества. CO_2 может быть сжижен при любой температуре между тройной точкой −56,6 °С (5,11 атм) и критической точкой +31,1 °С (72,9 атм). Газ можно либо сжать до 75 атм и затем охладить водой до комнатной температуры, либо предварительно охладить до −15 °С (±5°), а затем сжать до 15,25 атм. Твердый CO_2 получают расширением жидкого CO_2 из баллонов; при этом получается «снег», который затем механически прессуют в блоки удобного размера. Вплоть до 1960-х гг. бóльшая часть CO_2 как охлаждающего агента использовалась в виде твердого вещества, но с 1960 г. производство жидкого CO_2 превысило производство твердой формы из-за более низкой стоимости производства и простоты транспортировки и определения количества материала. Некоторые характеристики производства CO_2 приведены в таблице. Сверхкритический CO_2 также находит всевозрастающее применение как растворитель разнообразного назначения для химических реакций [113а].

Производство CO_2 в США

Производство CO_2, кт	1955	1960	1962	1977	1987
Твердый	520	426	406	340	310
Жидкий и газ	185	432	522	1660	7310
Всего	705	858	928	2000	7620

Твердый CO_2 используется как охлаждающий агент для мороженого и замороженных продуктов и в качестве удобного лабораторного вещества для охлаждения и замораживания. Жидкий CO_2 широко используется для повышения пригодности низкоплавких металлов к шлифовке (и при резке мяса для гамбургеров), а также для быстрого охлаждения нагруженных грузовиков и вагонеток. Его применяют для накачки плотов, в огнетушителях, для взрывных работ в угольных шахтах. Все важнее применение CO_2 в качестве пропеллента (альтернатива хлорфторуглеродам) (с. 286), хотя это применение никогда не приведет к большому расходу CO_2, так как размер каждого баллончика очень мал.

Газообразный CO_2 широко используется для газирования безалкогольных напитков, на эти цели идет 20% вырабатываемого углекислого газа. Другое квази-химическое применение — газовая прокачка, а также в качестве инертного защитного газа при сварке и для нейтрализации едких и щелочных сточных вод. Небольшое количество CO_2 также используется при изготовлении салицилата натрия, основного карбоната свинца («свинцовые белила») и различных карбонатов, таких как $M^I_2CO_3$ и M^IHCO_3 (M^I = Na, K, NH_4 и т.д.). Одно из важнейших применений CO_2 — производство мочевины через карбамат аммония:

$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow[200\ \text{атм}]{185\ ^\circ C} NH_2CO_2NH_4 \xrightarrow{-H_2O} CO(NH_2)_2$$

Мочевина необходима в производстве карбамидно-формальдегидных пластмасс и смол, а также все шире используется в качестве азотного удобрения (46,7% N). Мировое производство мочевины в 1984 г. составило 23 млн т.

Когда CO_2 растворяется в воде при 25 °С, он лишь частично гидратируется до угольной кислоты в соответствии с равновесием

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O,$$

$$K = [CO_2]/[H_2CO_3] \approx 600$$

Интерпретация кислотно-основного равновесия в этой системе усложняется малой скоростью некоторых реакций и их зависимостью от pH. Главные реакции следующие:

$$\left.\begin{array}{ll} CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 & \text{(медленно)} \\ H_2CO_3 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O & \text{(быстро)} \end{array}\right\} pH < 8$$

$$\left.\begin{array}{ll} CO_2 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- & \text{(медленно)} \\ HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O & \text{(быстро)} \end{array}\right\} pH > 10$$

В интервале pH 8–10 важную роль играют обе системы равновесий. Кажущаяся константа диссоциации угольной кислоты

$$K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[CO_2 + H_2CO_3] \approx 4{,}45 \cdot 10^{-7}$$

Поскольку $[CO_2]/[H_2CO_3] = K \approx 600$, истинная константа диссоциации равна

$$K_a = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3] = K_1(1 + K) \approx 2{,}5 \cdot 10^{-4}$$

Эта величина находится в диапазоне, ожидаемом для кислоты со структурой $(HO)_2CO$ (с. 54). Вторая константа диссоциации составляет

$$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 4{,}84 \cdot 10^{-11}$$

Гидрат $CO_2 \cdot 8H_2O$ можно закристаллизовать из водного раствора при 0 °C и $p(CO_2) \approx 45$ атм. Есть также свидетельство существования полуторакарбонатного иона с водородной связью состава $H_3C_2O_6^-$. Первоначально предполагалось, что этот ион имеет сэндвичевую структуру (**1**) [114], хотя позже расчеты *ab initio* свидетельствовали в пользу плоской структуры (**2**) [115]. Известны твердые пероксокарбонаты щелочных металлов Li_2CO_4, $MHCO_4$ и $M_2C_2O_4$ (M = Na, K, Rb, Cs). Реакцией HCO_3^- в растворе с водным H_2O_2 можно получить анион HCO_4^- (CO_4^{2-} при высоком pH) [116]. Двухзарядный пероксоанион $C_2O_6^{2-}$ (**3**) образуется в апротонных растворителях, таких как MeCN, ДМФ и ДМСО, путем нуклеофильного окисления CO_2 надпероксид-ионом $O_2^{\bullet}$: $[2CO_2 + 2O_2^{\bullet} \rightarrow C_2O_6^{2-} + O_2]$ [117]. Можно также отметить хорошо описанный бинарный C/O-анион необычного плоского квадратного строения $C_4O_4^{2-}$ (**4**) [118,119], хотя химически он не родственен частицам, описанным выше. Короткие расстояния C–C и C–O объясняют делокализацией π-электронов.

(**1**) (**2**)

0,146 нм; 90°; 0,125 нм

(**3**) (**4**)

Координационные соединения с CO_2 в качестве лиганда распространены значительно меньше, чем с CO (т. 2, с. 267), однако недавно были опубликованы поразительные новые результаты [120]. Впервые о комплексах переходных металлов с CO_2 сообщил в 1969 г. М.Е. Вольпин с сотр.: третичный фосфиновый или N_2-лиганд вытеснялись из комплексов Rh и Ni с образованием биядерных продуктов, точная структура которых пока не установлена. CO_2 также вытеснял N_2 из $[Co(N_2)(PPh_3)_3]$ с образованием $[Co(CO_2)(PPh_3)_3]$. Комплексы Ni^0 $[Ni(PEt_3)_4]$ (фиолетовый) и $[Ni(PBu_3^n)_4]$ (красный) взаимодействуют с CO_2 (1 атм) в толуоле при комнатной температуре с образованием комплексов $[Ni(CO_2)L_3]$ желтого цвета. Структура аналогичного комплекса с $P(C_6H_{11})_3$ была установлена рентгеноструктурным анализом, который показал наличие псевдо-3-координированного атома Ni, имеющего μ-связь с изогнутым лигандом CO_2, как показано на рис. 8.20,*а*.

Обнаружено, что изоэлектронный Rh^I образует два типа комплексов: оранжево-красные соединения состава $[Rh(CO_2)ClL_2]$ (L — третичный фосфин) с μ-связанной изогнутой молекулой CO_2, как на рис. 8.20,*а*, и несколько менее устойчивые комплексы желтого цвета состава $[Rh(CO_2)ClL_3]$; предполагается что последние содержат лиганд в конфигурации Rh—C(O)(O). Ранее (1965 г.) считали, что соединение Pt содержит CO_2 в качестве лиганда, но впоследствии было найдено, что для его образования необходимо присутствие O_2, так что на самом деле это новый бидентатный карбонатный комплекс (рис. 8.20,*б*).

$$[Pt(PPh_3)_3] + CO_2 + O_2 \xrightarrow{C_6H_6,\ 25\,^\circ C} [Pt(CO_3)(PPh_3)_2] + Ph_3PO$$

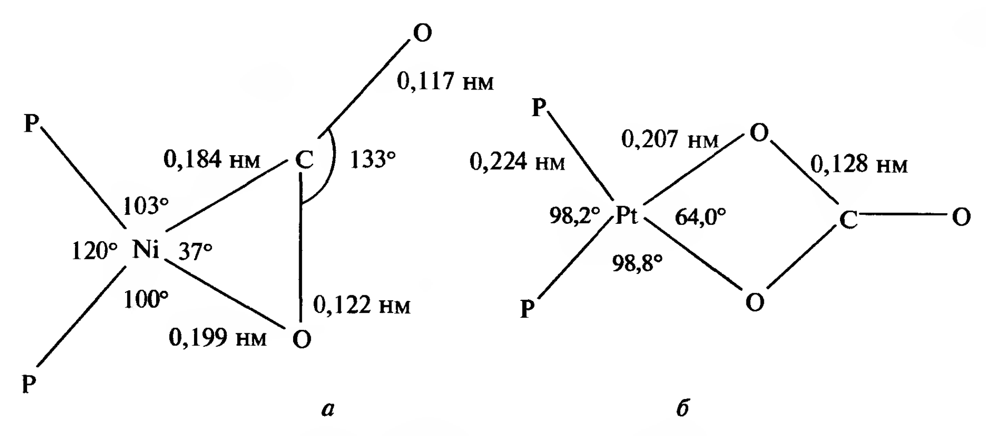


Рис. 8.20. Координация атома Ni в комплексе $[Ni(CO_2)\{P(C_6H_{11})_3\}_2] \cdot 0{,}75C_6H_5Me$ (*а*). Координация атома Pt в комплексе $[Pt(CO_3)(PPh_3)_2] \cdot C_6H_6$ (*б*)

Если в исходном веществе имеются связи М–Н или М–С, то картина может усложниться вследствие протекания реакций внедрения CO_2. Так, и $[Ru(H)_2(N_2)(PPh_3)_3]$, и $[Ru(H)_2(PPh_3)_4]$ взаимодействуют с CO_2 с образованием формиата $[Ru(H)(OOCH)(PPh_3)_3]$. Аналогичное внедрение CO_2 по связи М–Н известно для М = Co, Fe, Os, Ir, Pt. Эти «нормальные» реакции внедрения согласуются с ожидаемой полярностью связей $M^{\delta+}–H^{\delta-}$ и $O^{\delta-}=C^{\delta+}=O$, но иногда происходит «ненормальное» внедрение, при котором образуются металло-карбоновые кислоты М–СООН. Аналогично, «нормальное» внедрение по связи М–С приводит к алкилкарбоксилатам M–OOCR, хотя иногда происходит и образование эфиров металло-кислот M–COOR. Реакции, очевидно, имеют каталитическую природу, и в настоящее время они исследуются несколькими группами ученых [121].

Реакции внедрения CO_2 по связи М–С были, конечно, известны со времени появления первых работ В. Гриньяра в 1901 г. (с. 134). Литийорганические (и другие металлоорганические соединения с M^I и M^{II}) бурно реагируют с CO_2 с образованием солей карбоновых кислот RCO_2Li, $(RCO_2)_2Be$ и т.д. Диалкилы цинка существенно менее активны по отношению к CO_2, например:

$$ZnEt_2 + 2CO_2 \xrightarrow{150\,°C} (EtCOO)_2Zn$$

а Cd- и Hg-органические соединения еще более инертны. В молекулу AlR_3 при комнатной температуре внедряется только одна молекула CO_2, а вторая молекула — при 220 °С и повышенном давлении; в этих реакциях образуются $R_2Al(OOCR)$ и $RAl(OOCR)_2$ соответственно. Связи B–C, Si–C, Ge–C и Sn–C достаточно инертны по отношению к CO_2, но внедрение легко осуществляется по связям между этими элементами и азотом. Ниже перечислены несколько примеров таких реакций.

$$PhB(NHEt)_2 + CO_2 \xrightarrow{25\,°C} PhB(OCONHEt)_2$$

$$Me_3SiNEt_2 + CO_2 \xrightarrow{Et_2NH,\ 25\,°C} Me_3SiOCONEt_2$$

$$Me_3SnNMe_2 + CO_2 \xrightarrow{20\,°C} Me_3SnOCONMe_2$$

$$As(NMe_2)_3 + 1(3)CO_2 \xrightarrow{20\text{–}40\,°C} (Me_2N)_2AsOCONMe_2,\ As(OCONMe_2)_3$$

$$Ti(NMe_2)_4 + CO_2 \xrightarrow{20\,°C} Ti(OCONMe_2)_4 \text{ и т.д.}$$

Вернемся ненадолго к CO_2 в роли лиганда. В дополнение к различным моно-CO_2-комплексам, обсуждавшимся выше, известно также несколько бис(η^2-CO_2)-аддуктов переходных металлов, например *транс*-$[Mo(\eta^2\text{-}CO_2)_2(PMe_3)_4]$ (**5**) и *транс, ос*-$[Mo(\eta^2\text{-}CO_2)_2(PMe_3)_3(CNPr^i)]$ [122]. Рентгеноструктурным анализом была изучена структура первого гомобиядерного комплекса с мостиковым CO_2, а именно $[(dppp)(CO)_2Re(\mu,\eta^2\text{-}O,O'\text{:}\eta'\text{-}C) \cdot Re(CO)_3(dppp)]$ (**6**), (dppp = 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан) [123].

O C O Me3P PMe3 Mo Me3P PMe3 C O O

0,221 нм O 0,126 нм LnRe 113° C 0,219 нм ReLn 0,220 нм O 0,129 нм

(5) **(6)**

Карбонат-ион CO_3^{2-}, напротив, относится к классическим вернеровским лигандам и образует бессчетное число комплексов в качестве моногапто-, дигапто- и мостикового донора. Приме-

Рис. 8.21. Комплексный катион $[(CuL)_2(\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-}CO_3)]^{2+}$ (*а*). Биядерный комплекс $[\{CuCl(Me_2NCH_2CH_2CH_2NMe_2)\}_2(\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-}CO_3)]$ (*б*)

рами последнего служат комплексный катион $[(CuL)_2(\mu\text{-}CO_3)]^{2+}$, где L — тридентатный макроциклический триаза-лиганд (рис. 8.21,*а*) [124], и биядерный молекулярный комплекс $[\{CuCl(Me_2N\text{-}CH_2CH_2CH_2NMe_2)\}_2(\mu\text{-}CO_3)]$ (рис. 8.21,*б*) [125].

Этот способ координации приводит к некоторым необычным свойствам, включающим диамагнетизм этих комплексов Cu^{II}. Еще более сильное лигандное связывание наблюдается в темно-фиолетовом шестиядерном комплексе ванадия(IV) $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)_4(OH)_9]\cdot 10H_2O$, который был синтезирован посредством реакции $VOCl_2$ с водным NH_4HCO_3 под давлением CO_2 [126]. Новый анион (рис. 8.22) содержит один трис(бидентатный) лиганд

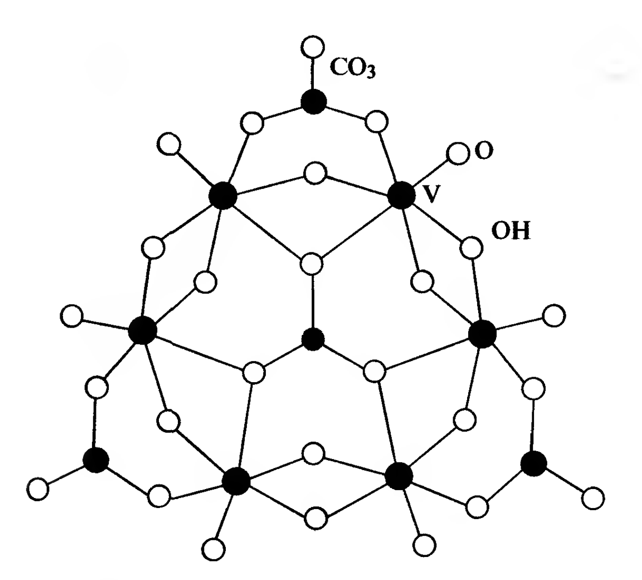


Рис. 8.22. Шестиядерный анион $[(VO)_6(\mu_6\text{-}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-}CO_3)\cdot(\mu\text{-}CO_3)_3(\mu\text{-}OH)_9]^{5-}$ (вид в перспективе). Средние межатомные расстояния: ванадил V=O 0,1616 нм, V–OH(*син*) 0,1956 нм, V–OH(*анти*) 0,2012 нм, V–O (μ_2-CO_3) 0,2002 нм, V–O (μ_6-CO_3) 0,2287 нм, C–O(μ) 0,1291 нм, C–O(*экзо*) 0,1266 нм [126]

CO_3, образующий шесть мостиков, и три бидентатных лиганда CO_3. Известны также другие хелатные и мостиковые типы координации [126а].

8.7. Халькогениды и родственные соединения

Углерод образует большое количество сульфидов, не считая хорошо известного CS_2. Моносульфид CS (в отличие от CO) — нестабильный активный радикал даже при –196 °C: он реагирует с другими халькогенами и галогенами с образованием CSSe, CSTe и CSX_2. Он образуется под действием высокочастотного разряда на пары CS_2. (О комплексах CS см. с. 299.) При пропускании электрического разряда или дуги через жидкий или газообразный CS_2 получается C_3S_2 — красная жидкость с температурой плавления –5 °C; молекула имеет линейную структуру, S=C=C=C=S; соединение медленно полимеризуется при комнатной температуре (ср. с C_3O_2) [127].

Последние десять лет отмечены всплеском интереса к синтезу бинарных частиц C/S, как анионных, так и нейтральных [128]. Вот некоторые анионы: бежевый дианион $C_3S_3^{2-}$ (синтезируют из тетрахлороциклопропилена) имеет структуру D_{3h} (**1**), желтый $C_4S_4^{2-}$ (получают из «квадратной» кислоты, с. 293) имеет структуру D_{4h} (**2**), относительно белый $C_6S_6^{6-}$ (**3**) (синтезируют из C_6Cl_6) чувствителен к воздуху, но легко протонируется с образованием более стабильного гексатиола $C_6(SH)_6$. Восстановление CS_2 (либо электрохимически, либо под действием щелочных металлов) приводит к $C_3S_5^{2-}$, который может существовать в двух изомерных формах (**4**) и (**5**):

0,168 нм; 0,141 нм; 0,166 нм; 0,145 нм

(1) (2) (3)

$$4CS_2 \xrightarrow[0\ ^\circ C]{4e^-} CS_3^{2-} + S{=}\ldots$$

(4) α-$C_3S_5^{2-}$

130 °C

(5) β-$C_3S_5^{2-}$

(6) (7)

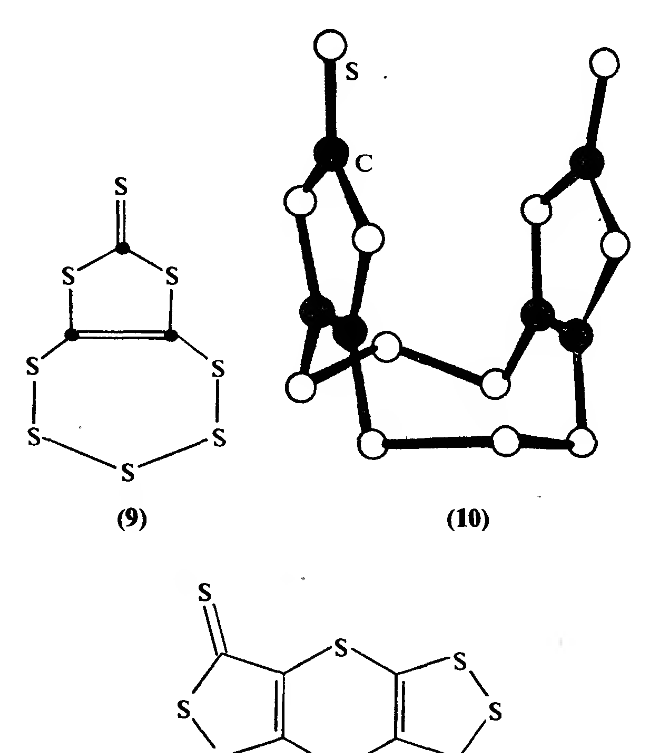
(8)

Обработка первичного продукта солью цинка приводит к отделению α-$C_3S_5^{2-}$ от сопутствующего продукта CS_3^{2-}, а мультиграммовые количества комплекса $[NR_4]_2[Zn(\alpha\text{-}C_3S_5)_2]$ и соответствующего комплекса β-изомера позволяют синтезировать молекулярные бинарные сульфиды, приводимые ниже.

Сульфид C_4S_6 известен в трех изомерных формах (**6**), (**7**) и (**8**) [128]. Желто-оранжевый изомер (**6**), имеющий симметрию D_{2h}, легко получается в реакции $CSCl_2$ с α-$C_3S_5^{2-}$, а изомер (**7**) (симметрия C_1) образуется в соответствующей реакции с β-$C_3S_5^{2-}$. Изомер (**8**) с симметрией C_{2h} изучен хуже, но, по некоторым данным, он образуется при взаимодействии гексахлорбутадиена $CCl_2{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2$ с полисульфидными анионами. Обработка S_2Cl_2 соединением состава $[NBu_4]_2[Zn(\alpha\text{-}C_3S_5)_2]$ приводит к смеси C_3S_8 и C_6S_{12}, которые могут быть разделены фракционной кристаллизацией из CS_2:

$$[Zn(C_3S_5)_2]^{2-} + 2S_2Cl_2 \longrightarrow [ZnCl_4]^{2-} + 0{,}5C_6S_{12} + C_3S_8$$

Молекула C_3S_8 — бициклическая частица, состоящая из фрагмента α-C_3S_5, «накрытого» циклом из полисульфидных связей (**9**), а молекула C_6S_{12} состоит из двух плоских фрагментов α-C_3S_5, расположенных в цисоидной заслоненной конформации относительно третьего кольца, образованного сульфидными связями (**10**). Заметим, что если каждую из C_2-групп, входящих в 10-членное кольцо, мысленно заменить на атом S, то конформация получающегося кольца S_8 напоминает знакомую конфигурацию «короны», известную для этой частицы (т. 2, с. 13). Окисление $[NEt_4]_2[Zn(\beta\text{-}C_3S_5)_2]$ действием $SOCl_2$ приводит к небольшим количествам желтого C_6S_8 (**11**); его молекула почти плоская с углами сгиба по линии $S\cdots S < 3{,}8°$. Окисление



(9) (10)

(11)

(12)

(13)

$[NBu_4]_2[Zn(\alpha\text{-}C_3S_5)_2]$ с помощью SO_2Cl_2, напротив, приводит к димеру C_6S_{10} **(12)**, в котором две плоские C_3S_5-группы соединяются через две трансоидные S_2-связи, так что молекула в целом имеет конфигурацию «кресла». И, наконец, следует отметить два известных изомера C_9S_9. Более простой из них, образующийся при взаимодействии $C_6S_6^{6-}$ **(3)** с $CSCl_2$, — это трис(тритиокарбонат) **(13)**; он возгоняется при 310 °С и может быть перекристаллизован из 1,2-$C_6H_4Cl_2$. Второй изомер C_9S_9 синтезируется в реакции бензольного производного 1,3,5-C_6Cl_3-2,4,6-$(CH_2NMe_2)_3$ с серой и H_2S в кипящем хинолине. Он представляет собой красные кристаллы из плоских молекул (D_{3h}) **(14)**, имеющих неклассическую структуру с тремя 3-координированными атомами S. Оба изомера формально являются олигомерными изомерами двухатомного мономера CS (с. 295).

Самый важный сульфид, безусловно, — CS_2, бесцветная, летучая и горючая жидкость (т. пл. −111,6 °С, т. кип. 46,25 °С, температура вспышки −30 °С, температура самовоспламенения 100 °С, пределы взрывоопасной концентрации в воздухе 1,25–50%). Неочищенные образцы имеют отвратительный, почти тошнотворный запах из-за органических примесей, но очищенная жидкость пахнет довольно приятно (эфирный запах); CS_2 — сильное отравляющее вещество, может оказать негативное воздействие на нервную систему и мозг. Ранее CS_2 производился путем прямого взаимодействия паров серы и кокса в железных или стальных ретортах при 750–1000 °С, но с начала 1950-х гг. предпочтение отдается синтезу по каталитической реакции между серой и природным газом:

$$CH_4 + 4S \xrightarrow[\text{силикагель или } Al_2O_3]{\sim 600\ °C} CS_2 + 2H_2S$$

Мировое производство дисульфида серы в 1991 г. составило около 1 млн т. Основное промышленное применение он находит в производстве вискозного шелка (35–50%), целлофановой пленки (15%) (см. далее) и CCl_4 (15–30%); конкретные соотношения зависят от страны-потребителя. Действительно, забота об окружающей среде привела в 1991 г. к падению применения CCl_4 в США до нуля (с. 286).

CS_2 взаимодействует с водными щелочами с образованием смеси M_2CO_3 и тритиокарбоната M_2CS_3. Реакция с NH_3 приводит к дитиокарбамату аммония $NH_4[H_2NCS_2]$; в более жестких условиях и в присутствии Al_2O_3 продуктом является NH_4CNS, который может при 160 °С изомеризоваться в тиомочевину $(NH_2)_2CS$. Вода сама по себе реагирует с CS_2 неохотно: при 200 °С образуется COS, при более высоких температурах — H_2S+CO_2; многие другие оксосоединения также превращают CS_2 в COS, например MgO, SO_3, HSO_3Cl и мочевина. С водным NaOH/EtOH дисульфид углерода образует этилдитиокарбонат (этилксантогенат) натрия:

$$CS_2 + NaOH + EtOH \longrightarrow Na[SC(S)OEt]$$

Если этанол заменить на целлюлозу, образуется ксантогенат целлюлозы; он растворяется в водном растворе щелочи с образованием вязкого раствора (вискозы), из которого добавлением кислоты (приводящей к регенерации целлюлозы) можно получить искусственное волокно (вискозу) или целлофан. Тритиокарбонаты (CS_3^{2-}), дитиокарбонаты (COS_2^{2-}), ксантогенаты (CS_2OR^-), дитиокарбаматы ($CS_2NR_2^-$) и 1,2-дитиолаты находят широкое применение в координационной химии (см. обзор [129]).

Хлорирование CS_2, катализируемое Fe/$FeCl_3$, происходит в две стадии:

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

$$CS_2 + 2S_2Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + 6S$$

При использовании I_2 в качестве катализатора основной продукт — перхлорметилтиол (Cl_3CSCl). Состав продуктов реакции с F_2 зависит от используемых условий, типичными продуктами являются SF_4, S_2F_6, S_2F_{10}, $F_2C(SF_3)_2$, $F_2C(SF_5)_2$, F_3CSF_5 и $F_3SCF_2SF_5$.

CS_2 намного активнее, чем CO_2 в образовании комплексов и в реакциях внедрения. Эта область химии CS_2 была открыта Дж. Уилкинсоном с сотр. в 1966 г., когда было показано, что $[Pt(PPh_3)_3]$ быстро и количественно реагирует с CS_2 при комнатной температуре с образованием оранжевых игольчатых кристаллов $[Pt(CS_2)(PPh_3)_2]$, плавящихся при 170 °С. Рентгеноструктурным анализом была выявлена структура, схематически показанная на рис. 8.23,*а*. Геометрия изогнутого (уголкового) лиганда CS_2 похожа на геометрию молекулы того же состава в первом возбужденном состоянии, и фрагмент CS_2 находится практически в одной плоскости с PtP_2 (диэдральный угол 6°). Считается, что связывание обусловлено одноэлектронным переносом через атом Pt с верхней заполненной молекулярной π-орбитали лиганда на его нижнюю разрыхляющую МО, при этом полагают, что атом Pt^0 окисляется до состояния Pt^{II}. Однако существенное различие двух расстояний Pt–P и значительное отклонение углов у атома Pt от 90° подчеркивают непригодность простой теории локализованных связей для описания связывания в таких сложных частицах.

Оранжевый комплекс $[Pd(CS_2)(PPh_3)_2]$ изоструктурен комплексу Pt. Продолжение работ привело к получению темно-зеленого комплекса $[V(\eta_5\text{-}C_5H_5)_2\cdot(CS_2)]$, димерного $[(Ph_3P)Ni(\mu\text{-}CS_2)_2Ni(PPh_3)]$ и различных комплексов CS_2 с Fe, Ru, Rh и Ir. Темно-красный комплекс $[Rh(CS_2)_2Cl(PPh_3)_2]$, вероятно, включает псевдо-октаэдрический Rh^{III}, причем один из лигандов CS_2 действует как η^2-лиганд, как в описанном выше комплексе Pt, а второй лиганд связан с центральным атомом σ-связью через один атом S. Напротив, реакция $[Fe_3(CO)_{12}]$ с избытком CS_2 в гексане (в течение нескольких часов, 80 °С, давление CO/Ar 10 атм) приводит к образованию оранжевого комплекса $[\{Fe_2(CO)_6\}_2(\mu_4\text{–}C_2S_4)]$ в качестве одного из продуктов (1–2%). Как видно из рис. 8.23,*б*, в структуру входят два фрагмента $\{Fe_2(CO)_6\}$, связанные мостиковыми связями через плоскую группу $\{S_2C{=}CS_2\}$, которая, в свою очередь, может рассматриваться как остаток этентетратиола, образованный соединением двух молекул CS_2 [130].

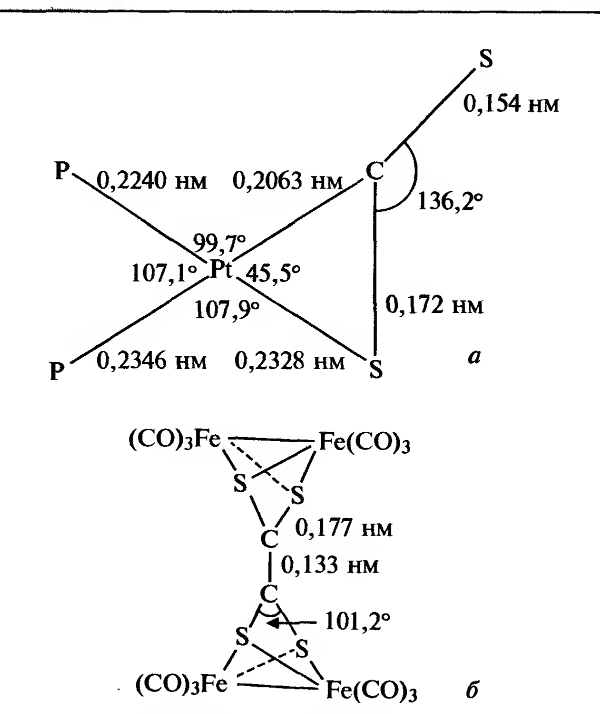


Рис. 8.23. Координация атома Pt в $[Pt(CS_2)(PPh_3)_2]$ (*а*). Структура $[\{Fe_2(CO)_6\}_2(\mu_4\text{-}C_2S_4)]$ (*б*)

В настоящее время известны многочисленные η^1, η^2 и мостиковые способы координации CS_2, они схематически показаны на рисунке [131]:

Реакции внедрения CS_2 известны для всех элементов, которые участвуют в аналогичных реакциях с CO_2 (с. 293), а также для связей M–N, если M = Sb^{III}, Zr^{IV}, Nb^V, Ta^V и т.д. Взаимодействие CS_2 с Au_2Cl_6 приводит к новому виду внедрения по связи Au–Cl, при этом образуются оранжевые кристаллы хлордитиоформиатного комплекса состава $[AuCl_2(\eta^2\text{-}S_2CCl)]$ [132]. Родственный дитиоформиатный лиганд HCS_2^- был синтезирован путем внедрения CS_2 по связи Ru–H комплекса состава $[RuH(CO)Cl(PPh_3)_2$(4-винилпиридин)]; при этом образовывался желтый комплекс

$[Ru(CO)Cl(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}S_2CH)]\cdot thf$ [133]. Возможно, к еще более загадочному результату приводит обработка дисульфидом углерода (кипячение с обратным холодильником) оранжевого 11-вершинного металлатиаборанового *нидо*-кластера состава $[8,8\text{-}(PPh_3)_2\text{-}8,7\text{-}\textit{нидо}\text{-}RhSB_9H_{10}]$ (ср. со структурой (42), с. 178). В результате такой обработки с выходом 37% образуется светло-оранжевый *нидо*-кластер состава $[8,8\text{-}(PPh_3)_2\text{-}\mu\text{-}8,9\text{-}(\eta^2\text{-}S_2CH)\text{-}8,7\text{-}RhSB_9H_9]$ с уникальной дитиоформиатной мостиковой связью между Rh(8)–B(9), возможно, за счет присоединения $B\text{–}H_t(9)$ по связи C–S [134].

В настоящее время хорошо изучены стабильные тиокарбонильные комплексы, содержащие трудноуловимый лиганд CS; известны и способы координации этого лиганда (концевая, мостиковая и полигапто); они схематически показаны на рисунке [135].

Подобным образом были описаны комплексы CSe и CTe [136]. Обзор по структурам и химическим свойствам комплексов CS можно найти в [137]; работы в этой области продолжаются [138].

8.8. Цианиды и другие соединения со связью углерод–азот

Химия соединений, содержащих группу CN, и широка, и разнообразна. Типы этих соединений перечислены в табл. 8.7, в которой также дана некоторая информация об их структуре. Происхождение названий цианид, цианоген и т.д. связано со свойством образовывать темно-синие пигменты с солями железа (например, берлинская лазурь (т. 2, с. 422) — от греческого κυανος — *cyanos*, темно-синий).

В химии соединений, содержащих CN-группу, оказалась полезной концепция псевдогалогенов. Сам термин был введен в 1925 г. для ряда одновалентных радикалов с прочными связями, таких как CN, OCN, SCN, SeCN (а также N_3 и т.д.). Эти группы могут образовывать анионы X^-, протонные кислоты HX и иногда нейтральные частицы X_2, XY и т.д. Полезно также отметить, что CN^- изоэлектронен C_2^{2-} (с. 281) и некоторым важным лигандам, например CO, N_2 и NO^+. Аналогично цианат-ион OCN^- изоэлектронен CO_2, N_3^-, фульминат-иону (CNO^-) и т.д. [139].

Цианоген (дициан) $(CN)_2$ — бесцветный ядовитый газ (как HCN) с температурой плавления –27,9 °C и температурой кипения –21,2 °C (ср. Cl_2, Br_2). В чистом виде он термически достаточно устойчив (до 800 °C), но следы примесей при 300–500 °C облегчают полимеризацию до парацианогена — темного твердого вещества, которое, возможно, имеет конденсированную полициклическую структуру (3).

(1) (2)

(3)

Полимер распадается до $(CN)_2$ при температуре выше 800 °C и до радикалов CN, если температура выше 850 °C. $(CN)_2$ может быть получен с выходом 80% мягким окислением CN^- водной Cu^{II}; реакция сложная, но может быть упрощенно записана так:

$$2CuSO_4 + 4KCN \xrightarrow{H_2O,\,60\,°C} (CN)_2 + 2CuCN + 2K_2SO_4$$

CO_2, который также образуется (20%), может быть удален пропусканием продукта над твердым NaOH, а побочный продукт CuCN может быть далее окислен горячим водным Fe^{III} для завершения превращения:

$$2CuCN + 2FeCl_3 \xrightarrow[\text{нагревание}]{H_2O} (CN)_2 + 2CuCl + 2FeCl_2$$

Таблица 8.7. Некоторые соединения, содержащие группу CN

Название	Общепринятая формула	r(C–N), нм	Примечания [a]
Цианоген (дициан)	N≡C–C≡N	0,115	Молекула линейная; r(C–C) = 0,138 нм (короткое)
Парацианоген	$(CN)_x$	–	Нелетучий полимер, см. текст
Диизоцианоген	CN–NC	0,118 (расчет)	Молекула линейная, симметричная; неустойчив [140]
Изоцианоген	CN–CN	0,118; 0,116 (расчет)	Молекула зигзагообразная, несимметричная; устойчив
Циановодород	H–C≡N	0,1156	Молекула линейная, r(C–H) = 0,1065 нм
Цианид-ион	$(C≡N)^-$	0,116	$r_{эфф}$ = 0,192 нм при «свободном вращении» в MCN
Цианиды (нитрилы)	M–C≡N (R–C≡N)	0,1158	Молекула линейная r(C–C) = 0,1460 нм (для MeCN)
Изоцианиды	R–N≡C	0,1167	Молекула линейная $r(H_3C–N)$ = 0,1426 нм (для MeNC). Координированные изоцианиды слегка изогнуты, например в $[M(\leftarrow C{=}N{-}C_6H_5)_6]$ угол CNC 173°; r(C=N) = 0,1176 нм; известно также мостиковое связывание, например структура (**1**) на с. 299
Цианогалогениды (цианиды галогенов)	X–C≡N	0,116	Молекулы линейные
Цианамид	H_2N–C≡N	0,115	Линейный фрагмент NCN $r(C–NH_2)$ = 0,131 нм
Дицианамид	$N≡C–N=C(NH_2)_2$	0,122–0,136	См. структуру (**2**) на с. 299
Циануровые соединения	$\{–C(X)=N–\}_3$	0,134	Циклические тримеры; X = Hal, OH, NH_2
Цианат-ион	$(O–C≡N)^-$	~0,121	Линейный
Изоцианаты	R–N=C=O	0,120	Линейная группа NCO; угол RNC ~126°
Фульминат-ион	$>(C=N–O)^-$	0,109	Линейный; в другой форме AgCNO r(C–N) = 0,112 нм
Тиоцианат-ион	$(S–C≡N)^-$	0,115	Линейный
Тиоцианаты	R–S–C≡N (M–S–C≡N)	0,116	Линейная группа NCS, угол RSC 100° в MeSCH; угол MSC разный (80–107°)
Изотиоцианаты	R–N=C=S	0,122	Линейная группа NCS, угол HNC 135° в HNCS; угол MNC разный (111–180°)
Селеноцианат-ион	$(Se–C≡N)^-$	~0,112	Линейная группа NCSe

[a] Некоторые группы могут также играть роль мостиковых лигандов в комплексах металлов, например –CN–, >NCO, –SCN–.

В промышленности $(CN)_2$ получают прямым газофазным окислением HCN кислородом (над серебряным катализатором), или хлором (над активированным углем), или диоксидом азота NO_2 (над кальциевым стеклом). $(CN)_2$ вполне стабилен в H_2O, EtOH и Et_2O, но медленно разлагается с образованием HCN, HNCO, $(H_2N)_2CO$ и $H_2NC(O)C(O)NH_2$ (оксамид). В щелочных растворах образуются CN^- и $(OCN)^-$ (ср. с галогенами).

$$(CN)_2 + 2OH^- \longrightarrow CN^- + OCN^- + H_2O$$

Цианид водорода или синильная кислота (т. пл. –13,3 °C, т. кип. 25,7 °C) — чрезвычайно ядовитое вещество с очень высокой диэлектрической проницаемостью (с. 60). Он смешивается с H_2O, EtOH и Et_2O. В водных растворах он еще более слабая кислота, чем HF; его константа диссоциации K_a равна $7{,}2 \cdot 10^{-10}$ при 25 °C. Ранее его получали в промышленности обработкой NaCN или $Ca(CN)_2$ кислотой, но более современные каталитические процессы основываются на прямой реакции между CH_4 и NH_3 [141], например:

процесс Андрусова

$$CH_4 + NH_3 + 1^1/_2O_2 \xrightarrow[2\ \text{атм},\ 1000-1200\ ^\circ C]{Pt/Rh\ \text{или}\ Pt/Ir} HCN + 3H_2O$$

процесс Дегусса

$$CH_4 + NH_3 \xrightarrow[1200-1300\,°C]{Pt} HCN + 3H_2$$

Оба процесса рассчитаны на осуществление в проточной системе при большой скорости потока и на быстрое «замораживание» образующихся газов; при этом может быть достигнут выход до 90%. Следует отметить, что в США в год производится 600 000 т этого высокотоксичного вещества (1992 г.), а мировое производство превышает один миллион тонн в год. Из всего этого количества HCN 41% расходуется на производство адипонитрила для синтеза найлона и 28% — на производство акриловых пластмасс:

$$HCN + Me_2CO \longrightarrow \text{ацетонциангидрин} \xrightarrow{H_2SO_4} \text{сульфат метакриламида} \xrightarrow{MeOH} \text{метилметакрилат}$$

HCN также используется в синтезе $(ClCN)_3$ для производства пестицидов (9%), в производстве NaCN для извлечения золота (13%) и в синтезе комплексообразующих хелатных агентов, таких как ЭДТА (4%) и т.д.

Как указывалось выше, $CN^-(aq)$ легко окисляется до $(CN)_2$ или OCN^-; значения $E°$, рассчитанные по величинам свободной энергии (с. 407), составляют:

$$^1/_2(CN)_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HCN; \quad E° = +0{,}37\ В$$

$$OCN^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CN^- + H_2O; \quad E° = -0{,}14\ В$$

Под действием сильных восстановителей, таких как Pd/H_2 при 140 °C, HCN может также восстанавливаться до $MeNH_2$.

Цианиды щелочных металлов MCN синтезируются прямой нейтрализацией HCN. Они кристаллизуются в структуре NaCl (M = Na, K, Rb) или CsCl (M = Cs, Tl), что согласуется с моделью «свободного» вращения групп CN^-. Эффективный радиус равен ~0,190 нм, т.е. промежуточный между соответствующими величинами для Cl^- и Br^-. При уменьшении температуры структура меняется: в результате параллельного размещения ионов CN^- симметрия понижается. LiCN отличается свободной упаковкой частиц (КЧ Li 4), что объясняет его низкую плотность (1,025 $г \cdot см^{-3}$) и необычно низкую температуру плавления (160 °C, ср. 565 °C для NaCN и 634 °C для KCN). Мировое производство цианидов щелочных металлов в 1989 г. составило ~340 тыс. т. NaCN легко вступает в реакцию комплексообразования с Ag и Au в условиях мягкого окисления, поэтому он широко используется для извлечения этих металлов из их низкосортных руд (метод впервые запатентовали в 1888 г. Р. Форрест, У. Форрест и Дж. МакАртур):

$$8NaCN + 4M + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Na[M(CN)_2] + 4NaOH$$

Вплоть до 1960-х гг., когда HCN стал доступен, NaCN синтезировали по процессу Кастнера через амид и цианамид натрия:

$$2Na + C + 2NH_3 \xrightarrow{750\,°C} 2NaCN + 3H_2$$

Ион CN^- может координироваться либо как моно-, либо как бидентатный лиганд [142]. Из-за близкой электронной плотности атомов C и N по рентгенографическим данным обычно сложно установить, какой из этих атомов служит донором в монодентатном комплексе. Однако в тех случаях, где удалось провести нейтронографическое исследование, было установлено, что донором является атом C (как в CO). Очень часто CN^- координируется как мостиковый лиганд –CN–, например в AgCN и AuCN (оба они представляют собой бесконечные линейные цепочечные полимеры), а также в соединениях типа берлинской лазури (т. 2, с. 422). Такое же стремление к образованию донорно-акцепторных связей за счет свободной пары электронов атома N, характерное для координированной группы M–CN, может быть проиллюстрировано моноядерными комплексами BF_3 с тетрацианоникелатами и гексацианоферратами, например $K_2[Ni(CN \cdot BF_3)_4]$ и $K_4[Fe(CN \cdot BF_3)_6]$.

Комплекс $CuCN \cdot NH_3$ представляет собой пример необычного связывания CN как мостикового лиганда с присоединением по атому C, что характерно для μ-CO-комплексов (т. 2, с. 268). Действительно, этот комплекс уникален, так как в нем группы CN являются тридентатными и связывают атомы металла в плоскую сетку через группировки $(Cu)_2{>}C{-}N{-}Cu$, как показано на рис. 8.24.

Другие цианидные комплексы обсуждаются в разделах, посвященных соответствующим металлам. В органической химии известны и нитрилы R–CN, и изонитрилы R–NC. Изоцианиды широко изучались как лиганды (т. 2, с. 266) [143]. Хорошо описаны также более сложные способы координации частиц CN^-, RCN и RNC [144].

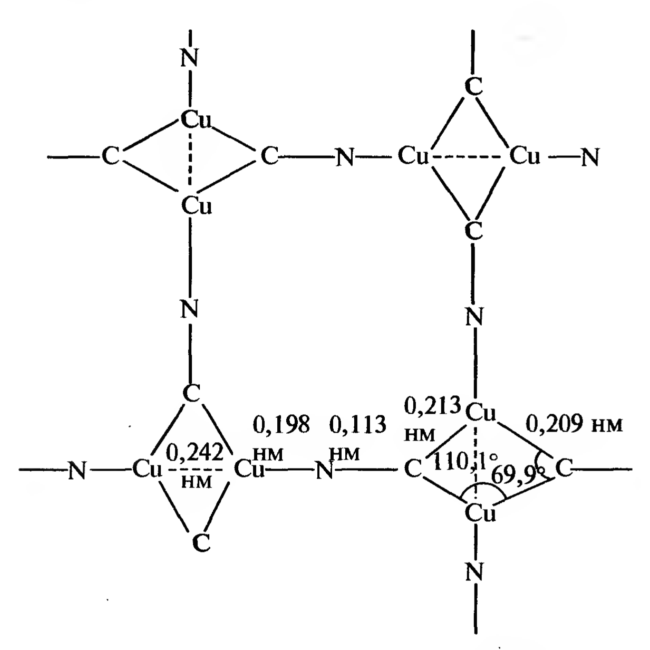


Рис. 8.24. Схематическое изображение слоистой структуры $CuCN \cdot NH_3$, демонстрирующее тридентатные группы CN; каждый атом Cu связан также с молекулой NH_3, находящейся на расстоянии 0,207 нм. Следует отметить необычное КЧ атома Cu — 5: в его координационную сферу включен также соседний атом Cu, находящийся на расстоянии 0,242 нм (что на 0,013 нм меньше расстояния Cu–Cu в металле). Линии на диаграмме обозначают геометрию и не представляют электронные пары

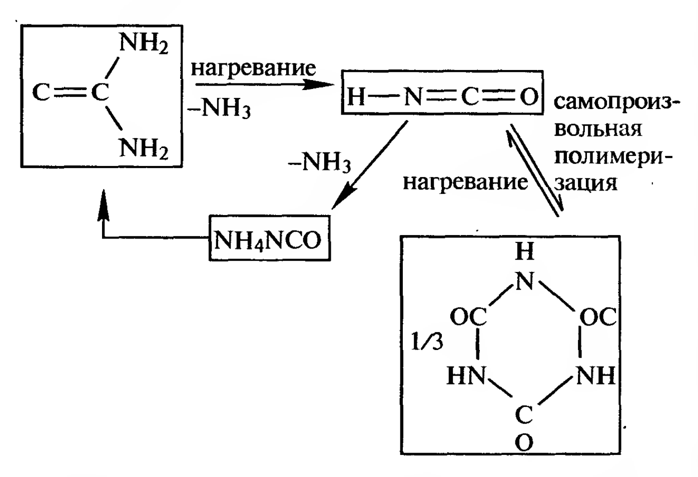
Галогениды цианогена X–CN — бесцветные, летучие, реакционноспособные соединения, которые можно рассматривать как псевдогалогенные аналоги межгалогенных соединений XY (т. 2, с. 171) (табл. 8.8).

Все они склонны к тримеризации с образованием циклических цианургалогенидов (рис. 8.25), особенно в присутствии свободного HX. FCN получают пиролизом $(FCN)_3$, который, в свою очередь, получают фторированием $(ClCN)_3$ фторидом натрия в тетраметиленсульфоне. ClCN и BrCN синтезируют прямой реакцией X_2 с MCN в воде или CCl_4, а ICN получают «сухим способом» взаимодействием $Hg(CN)_2$ и I_2. Аналогично, бесцветные кристаллы цианамида H_2NCN (т. пл. 46 °С) образуются в результате взаимодействия NH_3 с ClCN, они тримеризуются до меламина при 150 °С (рис. 8.25). В. промышленности цианамид получают кислотной обработкой CaNCN (см. дополнение 8.9). «Димер» (дицианамид) $CNC(NH_2)_2$ может быть получен кипячением цианамида кальция с водой: образующиеся бесцветные кристаллы состоят из нелинейных молекул, в которых связи C–N различаются по длине (три типа) (см. табл. 8.7).

Таблица 8.8. Галогениды цианогена

Свойство	FCN	ClCN	BrCN	ICN
Т. пл., °С	−82	−6,9	51,3	146
Т. кип., °С	−46	13,0	61,3	146 (возг.)

Гидроксильное производное X–CN — это циановая кислота HO–CN. Ее нельзя получить в чистом виде из-за быстрого разложения, но, вероятно, она образуется в количестве ~3% при синтезе ее таутомера, изоциановой кислоты (HNCO), из цианата натрия и HCl. HNCO быстро тримеризуется до циануровой кислоты (рис. 8.25), но может быть регенерирована пиролизом. Это достаточно сильная кислота ($K_a = 1,2 \cdot 10^{-4}$ при 0 °С), она замерзает при −86,8 °С и кипит при 23,5 °С. Альтернативный способ синтеза HNCO и $(HNCO)_3$ — термолиз мочевины. Обратная реакция, включающая изомеризацию цианата аммония, является классической реакцией синтеза мочевины по Ф. Вёлеру (1828 г.) [145].



Некоторые из этих соединений и их производных важны в промышленности и других областях человеческой деятельности. Мочевина уже упоминалась выше (с. 292). Мировое производство хлоризоциануратов $(ClNC{=}O)_3$ в 1987 г. составило приблизительно 80 000 т (50 000 т приходилось только на США, причем 75% этого количества расходовалось на дезинфекцию бассейнов, а большая часть остального — на чистящие порошки, бытовые отбеливатели и средства для мытья посуды) [141].

Цианаты щелочных металлов устойчивы, их легко получить мягким окислением водных растворов цианидов с использованием оксидов Pb^{II} или Pb^{IV}. Синтез NaNCO в промышленных масштабах основан на реакции мочевины с Na_2CO_3:

$$Na_2CO_3 + 2OC(NH_2)_2 \xrightarrow[\text{(сухие в-ва)}]{\text{нагревание}} 2NaNCO + CO_2 + 2NH_3 + H_2O$$

Дополнение 8.9. Производство цианамидов

Основной продукт производства цианамидов — цианамид кальция CaNCN (т. пл. 1340 °С), получаемый действием азота на карбид кальция CaC_2.

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1000\,^\circ C} CaNCN + C$$

CaNCN используется как удобрение, как средство от сорняков и как дефолиант на хлопковых полях. Он также используется для получения цианамида, дициандиамида и меламиновых пластмасс. Ранее его производство превышало 1,3 млн т в год, но в последние несколько лет оно существенно снизилось, особенно в США, где CaNCN как азотное удобрение был вытеснен другими веществами. В 1990 г. бóльшая часть производства цианамида кальция приходилась на Японию, Германию и Канаду.

Кислотная обработка CaNCN приводит к образованию свободного цианамида H_2NCN, который в дальнейшем дает различные продукты в зависимости от pH: при $pH \le 2$ или >12 образуется мочевина, но при pH 7–9 наблюдается димеризация до дициандиамида $NCNC(NH_2)_2$. Растворы наиболее устойчивы при pH ~ 5. Синтез H_2NCN в промышленных масштабах осуществляется длительным насыщением углекислым газом водной суспензии цианамида кальция в присутствии графита. Суммарную реакцию можно представить в следующем виде:

$$CaNCN + CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2NCN + CaCO_3$$

Взаимодействие H_2NCN с H_2S приводит к образованию тиомочевины $SC(NH_2)_2$

Дициандиамид образует белые, негигроскопичные кристаллы, плавящиеся с разложением при 209 °С. Наиболее важная реакция этого соединения — его превращение в меламин (рис. 8.25) в ходе пиролиза при температуре выше температуры плавления под давлением NH_3 для предотвращения разложения с выделением аммиака. Меламин используется в основном в синтезе меламино-формальдегидных смол. Суммарный объем годового производства H_2NCN и $NCNC(NH_2)_2$ составляет примерно 30 000 т.

Цианургалогениды

Амид циануровой кислоты (меламин)

кетонная форма ⇌ енольная форма

Циануровая кислота

Рис. 8.25. Плоские структуры молекул циануровой кислоты и ее производных (все шесть расстояний C–N в цикле эквивалентны)

Опираясь на концепцию псевдогалогенов (с. 299), можно ожидать, что существует цианатный аналог циногена, т.е. NCO–OCN, однако свидетельств тому мало, что согласуется с данными о затрудненности катенации кислорода. Тиоциноген $(SCN)_2$, напротив, умеренно стабилен. Он может быть получен в виде белых кристаллов из суспензии AgSCN в Et_2O или SO_2 либо окислением аниона бромом или иодом при низких температурах. Температура плавления $(SCN)_2$ ~ -7 °С; он плавится с образованием нестабильной суспензии оранжевого цвета, которая быстро полимеризуется до кирпично-красного твердого паратиоциногена $(SCN)_x$ [146]. Эта самопроизвольная полимеризация препятствует исследованию структуры, но, вероятно, строение молекулы можно описать формулой N≡C–S–S–C≡N с нелинейным центральным фрагментом C–S–S–C. Аналогичным образом может быть синтезирован $(SeCN)_2$, представляющий собой желтый порошок, полимеризующийся с образованием красного твердого вещества.

Тиоцианаты и селеноцианаты получают сплавлением соответствующих цианидов с S или Se. Оба иона SCN^- и $SeCN^-$ линейные, как и OCN^-. (О ионе $TeCN^-$ см. т. 2, с. 127.) Обработка KSCN сухим $KHSO_4$ приводит к образованию свободной изотиоциановой кислоты HNCS — кристаллического белого твердого вещества, устойчивого при температуре ниже 0 °С, но быстро разлагающегося при комнатной температуре на HCN и желтое твердое вещество состава $H_2C_2N_2S_3$. Тиоциановая кислота HSCN, как и HOCN, в чистом виде не получена,

но известны такие соединения, как MeSCN и $Se(SCN)_2$.

Тиоцианат-ион хорошо изучен как амбидентатный лиганд (в котором донорным атомом может быть либо S, либо N). Он также выступает в качестве бидентатного мостикового лиганда –SCN– и даже в качестве тридентатного лиганда >SCN– [147, 148, 149]. Лиганды OCN^- и $SeCN^-$ изучены в меньшей степени, но в целом они похожи. Предварительные сведения о способе координации иногда могут быть получены методом колебательной спектроскопии: при координации по атому N частоты колебаний ν(CN) и ν(CS) увеличиваются по сравнению с этими частотами в некоординированном ионе, в то время как при координации по атому S величина ν(CN) не меняется, а частота ν(CS) увеличивается лишь немного. При мостиковом связывании возрастают и ν(CN), и ν(CS). Аналогичные закономерности замечены в комплексах OCN^- и $SeCN^-$. Однако частоты этих групповых колебаний в действительности существенно накладываются на частоты колебаний, относящихся к самому лиганду или к комплексу в целом. Поэтому данные колебательной спектроскопии не всегда дают

Таблица 8.9. Виды связывания, установленные по данным рентгеноструктурного анализа

Вид связывания	Пример	Примечание
Ag–NCO	$[AsPh_4][Ag(NCO)_2]$	Линейный анион
Mo–OCN	$[Mo(OCN)_6]^{3-}$, $[Rh(OCN)(PPh_3)_3]$	Только по данным ИК спектроскопии
(Ag)₂>NCO: Ag, Ag мостиком к NCO	AgNCO	Ср. с фульминатом в табл. 8.7
Ni(–OCN–)(–NCO–)Ni (цикл)	$[Ni_2(NCO)_2\{N(CH_2CH_2NH_2)_3\}_2][BPh_4]_2$	Изогнутая группа Ni–N–C
Co–NCS	$[Co(NH_3)_5(NCS)]Cl_2$	Связевая изомерия
Co–SCN	$[Co(NH_3)_5(SCN)]Cl_2$	
Pd(–NCS)(–SCN)	$Pd(NCS)(SCN)\{Ph_2P(CH_2)_3PPh_2\}$	В одном кристалле и N-, и S-монодентатное связывание лигандов
Pd, Pd >:SCN	$K_2[Pd(SCN)_4]$	Слабое мостиковое связывание атома S со вторым атомом Pd
Re(–SCN–)(–NCS–)Re (мостик через N)	$[NBu^n_4]_3[Re_2(NCS)_{10}]$	Мостиковое связывание атома N (и концевое) [154]
Co–NCS–Hg	$[Co(NCS)_4Hg]$	Бидентатный лиганд, различные металлы
Pt(–SCN–)(–NCS–)Pt (цикл)	$[Pt_2(Cl)_2(PPr_3)_2(SCN)_2]$	Бидентатный лиганд, один и тот же металл
Sb–S–C–N–Sb	Ph_2SbSCN	Полимер со спиральной цепью [149]
Hg, Hg >SCN–Co	$[Co(NCS)_6Hg_2]\cdot C_6H_6$	Тридентатный лиганд
Ni–NCSe	$[Ni(HCONMe_2)_4(NCSe)_2]$	Донорный атом N
Co–SeCN	$K[Co(dmg)_2(SeCN)_2]$ [a]	Донорный атом Se

[a] dmg — диметилглиоксим.

надежный критерий определения вида связывания. Данные спектроскопии ЯМР ^{14}N и ^{13}C [150] находят все большее применение, но наиболее надежные результаты, по крайней мере для кристаллических комплексов, основываются на исследовании дифракции рентгеновских лучей [151]. Разнообразие обнаруженных к настоящему времени способов координации проиллюстрировано в табл. 8.9, опирающейся на таблицу, предложенную А. Норбери [147].

Феноменологически металлы можно разделить на два класса: металлы класса *a* склонны к связыванию лигандов по атому N, а металлы класса *b* — по атому S (см. ниже). Однако следует отметить, что влияние кинетического фактора, растворимости, а также относительной термодинамической устойчивости иногда усложняет картину; так, хорошо известна так называемая связевая изомерия, например в $[Co(NH_3)_5(NCS)]Cl_2$ и $[Co(NH_3)_5(SCN)]Cl_2$. При классификации лигандов и акцепторов в терминах классов *a* и *b* (или как «жесткие» и «мягкие») замечено, что металлы с 3-й по 8-ю группы, а также лантаниды и актиниды образуют преимущественно –NCS-комплексы; то же относится к «легким» переходным металлам из 9–12-й групп (Co, Ni, Cu, Zn); более тяжелые элементы из этих групп (Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Hg), напротив, образуют в основном комплексы со связью через атом S. Ag и Cd занимают промежуточное положение и образуют оба типа комплексов (см. также [152], [153]). Интерпретация этих наблюдений не очень надежна. Рассматривается влияние стерического фактора (связывание по атому N, приводящее обычно к линейной структуре, нуждается в меньшем свободном пространстве, чем изогнутая структура со связью типа M–S–CN). Существенную роль могут играть также электронные факторы. Однако детальное описание природы связывания все еще обсуждается, и сторонники разных типов влияния электронного фактора предлагают множество различных интерпретаций. В попытках осмыслить фактический материал исследователи прибегали также к анализу свойств растворителя (диэлектрическая проницаемость ε, координирующая сила и т.д.). Очевидно, что эти различные объяснения не являются взаимоисключающими и что они лишь подчеркивают многообразие аспектов этого чрезвычайно трудного для объяснения и тонко сбалансированного явления. Взаимосвязь различных интерпретаций обобщена в табл. 8.10.

Информации о комплексах $SeCN^-$ меньше, но похоже, что к ним применимы выводы, сформулированные для SCN^-. Комплексы OCN^-, напротив, рассматривать с тех же позиций нелегко: в действительности известно очень мало цианато-комплексов (–OCN), лиганд обычно координируется через атом N (изоцианато) [151].

Таблица 8.10. Виды связывания в тиоцианатных комплексах

Тип металла [a]	σ-Донорный лиганд	Растворитель с высокой ε	Растворитель с низкой ε	π-Акцепторный лиганд
Класс *a*	–NCS	–NCS	–SCN	–SCN
Класс *b*	–SCN	–SCN	–NCS	–NCS

[a] Иногда обсуждается в терминах «жестких» и «мягких» кислот и оснований.

8.9. Металлоорганические соединения

Соединения с непосредственными связями M–C представляют собой огромную область, объединяющую неорганическую и органическую химии. Общая характеристика этого класса соединений дана в разд. 19.7 (т. 2, с. 264), а отдельные аспекты и детали обсуждаются по главам вместе с конкретными элементами, например щелочными металлами (с. 104–107), щелочноземельными металлами (с. 126–137), металлами 13-й группы (с. 245–253) и т.д. В дополнение к ссылкам [22–29] из гл. 19 (см. т. 2, с. 283) много полезной информации можно найти в книгах [155–160].

Литература

1 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, Chaps. 1 and 2, pp. 58–89. J. Chem. Educ. Publ., 1956.
2 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Interscience, New York, 1992, Vol. 4: Carbon and artificial graphite, pp. 949–1015; Activated carbon, pp.1015–1037; Carbon black, pp. 1037–74; Diamond, natural and synthetic, pp. 1074–1096; Natural graphite, pp. 1097–1117; Carbon and graphite fibres, Vol. 5, pp. 1–19 (1993). См. также H.O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., 1993, 399 p.
2a R.M. Hazen, *The New Alchemists: Breaking Trough the Barriers of High Pressure*, Times Books, New York, 1994, 286 pp. P.W. May, *Endeavour*, **19**, 101–106 (1995).
3 B. Bolin, The carbon cycle, *Scientific American*, September 1970, reprinted in *Chemistry in the Environment*, pp. 53–61, W.H. Freeman, San Francisco, 1973.
4 *SCOPE Report 10 on Environmental Issues,* Carbon, pp. 55–58, Wiley, New York, 1977, SCOPE — the Scientific Committee on Problems of the Environment; доклад на ICSU (Международном Совете Научных Союзов).

5 The Royal Society (London), *The Greenhouse Effect: the scientific basis for policy*, Submission to the House of Lords Select Committee, 40 pp. (1989). См. также *Global Climate Change*, Information Pamphlet (12 pp.) issued by American Chemical Society (1990); B. Hileman, Global Warming, *Chem. & Eng. News*, April 27, 7–19 (1992) (а также ссылки из перечисленных источников).
6 B. Bolin, B.R. Doos, J. Jäger, R.A. Warrick (eds). Scope 29, *The Greenhouse Effect, Climatic Change and Ecosystems,* 2nd edn., 1989, 574 pp.
7 A.G. Whittaker, *Science*, **200**, 763–764 (1978). См. также Anon, *Chem. & Eng. News*, 29 Sept., p. 12 (1980).
8 H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Wiley, Chichester, 1988.
9 N.E. Holden, *Pure Appl. Chem.*, **62**, 941–958 (1990).
10 J.M. Michels, *Dating Methods in Archeology*, Seminar Press, New York, 1973, 230 pp., S. Fleming, *Dating in Archeology: A Guide to Scientific Techniques*, Dent, London, 1976, 272 стр.
11 J.E. Field (ed.), *The Properties of Diamond*, Academic Press, London, 1979, 660 pp.
12 M. Akaishi, H. Kanda, S. Yamaoka, *Science,* **259**, 1592–1593 (1993).
13 P.K. Bachmann, R. Messler, *Chem. & Eng. News*, May 15, 24–39 (1989).
14 H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O'Brien, R.E. Smalley, *Nature,* **318**, 162–164 (1985).
15 W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature,* **347**, 354–358 (1990).
16 R. Taylor, J.P. Hare, A.K. Abdul-Sada, H.W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1423–1425 (1990)
17а M.A. Wilson, L. S.K. Pang, A.M. Vassallo, *Nature,* **355**, 117–118 (1992).
17б P.R. Busek, S.J. Tsipurski, R. Hettich, *Science,* **257**, 215–217 (1992).
17в T.K. Dalt, P.R. Buseck, P.W. Williams, C.F. Lewis, *Science,* **259**, 1599–1601 (1993).
17г R. Dagani, *Chem. & Eng. News,* Aug. 1, 1994, pp. 4, 5. См. также L. Becker, R.J. Poreda, J.L. Bada, *Science,* **272**, 249–252 (1996).
18 R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R.L. Whetten, *Nature,* **353**, 149–153 (1991). D.E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 2861–2862 (1991).
19 D.E. Manolopoulos, P.W. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **96**, 7603–7614 (1991).
20 F. Diederich, R.L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M.M. Alvarez, *Science,* **254**, 1768–1770 (1991). R. Taylor, G.J. Langley, T.J.S. Dennis, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1043–1046 (1992). K. Kikuchi, Y. Achiba et al., *Nature,* **357**, 142–145 (1992).
20а P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon Press, Oxford, 1995, 392 pp.
21 W.I.F. David, R.M. Ibberson, J, C. Mathewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature,* **353**, 147–149 (1992).
22 M.F. Meidine, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1534–1537 (1992).
23 A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Suzuki, M. Kono, Y. Saito, H. Sinohara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1472–1473 (1992).
24 J.D. Crane, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1764–1765 (1992).
25 G. von Helden, M.-T. Hsu, P.R. Kemper, M.T. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3835–3837 (1991).
26 R.F. Curl, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **343**, 119–132 (1993).
27 H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 1412–1415 (1993). R.M. Baum, *Chem. & Eng. News*, May 17, 32–34 (1993) (и приведенные ссылки).
28 W.A. Scrivens, J.M. Tour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1207–1209 (1993).
29 M.R. Banks et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1149–1152 (1993).
30 C. Rüchardt et al., *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 584–586 (1993).
31 J.H. Holloway et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 966–969 (1991).
32 A.A. Tuinman, A.A. Gakh, J.L. Adcock, R.N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5885–5886 (1993).
33 A.A. Gakh, A.A. Tuinman, J.L. Adcock, R.A. Sachleben, R.N. Comption *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 819–820 (1994).
34 G.A. Olah, I. Busci, C, Lambert, R. Anisfeld, N.J. Trivedi, D.K. Sensharma, D.K.S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9385–9387 (1991).
35 P.R. Birkett, A.G. Avent, A.D. Darwish, H.W. Kroto, R. Taylor, D. R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1230–1232 (1993).
36 P.R. Birketrt, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature,* **357**, 479–481 (1992).
37 F.N. Terbe et al., *Science* **256**, 822–825 (1992).
38 M. Creegan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1103–1105 (1992).
39 Y. Elemes et al., *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **31**, 351–353 (1992).
40 J. Li, A. Takeuchi, M. Ozawa, X. Li, K. Saigo, K. Kitazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1784–1785 (1993) (и приведенные ссылки).
41 N.S. Schneider, A.D. Darwish, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 463–464 (1994).
42 Y. Oshawa, T. Saji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 781–782 (1992).
43 W.K. Fullagar, I.R. Gentle, G.A. Heath, J.W. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 525–527 (1993).
44 R.H. Douthwaite, A.R. Brough, M. L.H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 267–268 (1994).
45 P.W. Stephens et al., *Nature,* **351**, 632–634 (1991). См. также H.H. Wang et al., *Inorg. Chem.*, **30**, 2838–2839 (1991).
46 R.C. Hadson, *Pure Appl. Chem.*, **65**, 11–15 (1993) (и приведенные ссылки).
47 J.M. Hawkins, A. Meyer, T. Lewis, S. Loren, F.J. Hollander, *Science*, **252**, 312–314 (1991).
48 A. Hirsh, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 1138–1141 (1993) (и приведенные ссылки).
49 P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9408–9409 (1991). P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 134–142 (1992).
50 A.L. Balch, V.J. Catalano, J.W. Lee, M.M. Olmstead, S.R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8953–8955 (1991).
50а H.-F. Hsu, J.R. Sharpley, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9192–9193 (1996).
50б M.-J. Arce, A.L. Viado, Y.-Z. An, S.I. Khan, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3775–3776 (1996).
51 T. Suzuki, Q.C. Li, K.C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7301–7302 (1992).
52 T. Guo, C. Jin, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4048–4050 (1991).

53 T. Pradeep, V. Vijayakrishnan, A.K. Santra, C. N.R. Rao, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10564–10565 (1991).
54 J.R. Bowser, D.A. Jelcki, T.F. George, *Inorg. Chem.*, **31**, 156–157 (1992).
55 R.E. Smalley et al., *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564–7568 (1991).
56 R.E. Smalley et al., *Science*, **257**, 1661–1664 (1992).
57 M.M. Ross, H.H. Nelson, J.H. Callagan, S.W. McElvaney, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5231–5234 (1992).
58 H. Shinohara et al., *Nature*, **357**, 52–54 (1992).
59 E.G. Gillan, C. Yeretzian, K, S. Min, M.M. Alvarez, R.L. Whetten, R.B. Kaner, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6869–6871 (1992).
60 J. Baggott, *Perfect Symmetry* (the discovery of buckminsterfullerene), Oxford University Press, Oxford, 1994, 300 pp. H. Aldersley-Williams, *The Most Beautiful Molecule*, Aurum Press, London, 1995, 340 pp. T. Braun, A. Schubert, H. Maczelka, L. Vasári, *Fullerene Research 1985–1993* (A computer-generated cross-indexed bibliography of the Journal literature), World Scientific, Singapore, 1995, 480 pp. R. Tailor, *The Chemistry of the Fullerenes* (Vol. 4 in *Advanced Series in Fullerenes*), World Scientific, Singapore, 1995, 260 pp. T. Braun (ed.) *Fullerene Science and Technology*, [сейчас издается как периодический журнал, Vol. 3 (1995)], Marcel Dekker, New York. W.E. Billups, W.E. Ciufolini (eds) Buckminsterfullerenes, VCH, New York, 1993, 308 pp. H.W. Kroto, J.E. Fischer, D.E. Cox (eds.), *The Fullerenes*, Pergamon Press, Oxford, 1993, 318 pp.
61 Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3832–3841 (1979) (и приведенные ссылки). См. также H. Touhara, K. Kadono, Y. Fujui, N. Watanabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **544**, 7–20 (1987) (о структуре $(C_2F)_n$).
62 R. Hagiwara, M. Lerner, N. Bartlett *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 573–574 (1989). H. Takenaka, M. Kawaguchi, M. Lerner, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1431–1432 (1987).
63 G.A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 808–820 (1972). G.A. Olah, G.K.S. Prakash, R.E. Williams, L.D. Field, K. Wade, *Hypercation Chemistry*, Wiley, New York, 1987, 311 pp.
64 A.T. Vincent, P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 617–622 (1972). G.E. Hardy, J.I. Zink, W.C. Kaska, J. C Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 8001–8002 (1978). См. также E. Fluck, B. Neumuller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon, H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **567**, 23–38 (1888) (и приведенные ссылки).
65 W.W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 124–125 (1980).
66 U. Müller, I. Lorenz, F. Schmock, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 693–694 (1979).
67 Следует отметить, что рентгеноструктурный анализ устойчивого кристаллического углеводорода 3,5,7-триметиладамантила показал наличие трехкоординированного атома C(1) в виде «сплющенной» пирамиды, причем атом C(1) поднят на 0,021 нм над плоскостью трех соседних атомов C; соответствующие углы составляют 120°, 118° и 116° ($\Sigma = 354°$). T. Laube, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 340–351 (1986).
68 M.R. Churchill, W.J. Youngs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1049–1049 (1978).
69 J.S. Bradley, G.B. Ansell, M.E. Leonowich, E.W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4968–4970 (1981).
70 E. Sappa, A. Tiripicchio, M.T. Camellini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 154 (1979).
71 J.M. Fernandez, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2250–2257 (1981).
72 F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Mьller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 463–465 (1989).
73 F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Hüber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1544–1546 (1988).
74 W. Littke, U. Drück, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 406–407 (1979).
75 B. Kahr, D van Eugen, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8305–8307 (1986) (и приведенные ссылки).
76 L.B. Elbert, A. *Rev. Materials Sci.*, **6**, 181–211 (1976). A. Hérold, in F. Levy (ed.) *Intercalated Layered Materials*, pp. 323–421, Reidel, 1979. H. Selig, L.B. Ebert, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **23**, 281–327 (1980) (обзор с ~350 ссылками).
77 M. el Gadi, C. Hérold, P. Lagrange, *Compt. Rend. Acad. Aci. Paris*, **316**, 763–769 (1993).
78 D. Braga, A. Ripamonti, D. Savola, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2026–2028 (1979).
79 E.M. McCarron, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 404–406 (1980).
80 E.M. McCarron, J. Grannec, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 890–891 (1980).
81 G.L. Rosenthal, T.E. Mallouk, N. Bartlett, *Synthetic Metals*, **9**, 433–440 (1984).
82 E. Stumpp, H. Griebel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **579**, 205–210 (1989).
83 Ссылка [2], с. 841–911: карбиды (с. 841), металлокерамические сплавы (с. 848), промышленные твердые карбиды (с. 861), карбид кальция (с. 878), карбид кремния (с. 891).
84 P.W. Fowler, P Tole, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1652–1654 (1989).
85 R. Hoffmann, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **607**, 57–71 (1992).
86 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т., пер. с англ. — М.: Мир; т. 1. 2 — 1987, т. 3 — 1988.
87 H.H. Johansen, *Survey of Progress in Chemistry*, **8**, 57–81 (1977). См. также A. Cottrell, *Chemical Bonding in Transition Metal Carbides*, Inst. of Materials, London, 1995, 99 pp.
88 B.C. Guo, K.P. Kerns, A.W. Castleman, *Science*, **255**, 1411–1413 (1992). B.C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzza, A.W. Castleman, *Science*, **256**, 515–516, 818–820 (1992). *J. Chem. Phys.*, **96**, 4166–4168 (1992).
89 R.J. Ternavsky, D.W. Balogh, L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4503–4504 (1982). J.C. Gallucci, C.W. Doecke, L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1343–1344 (1986).
90 I.G. Dance, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1779–1780 (1992).
91 I.G. Dance, *Aust. J. Chem.*, **46**, 727–730 (1993).
92 S.F. Cartier, Z.Y. Chen, G.J. Walder, A.W. Castleman, *Science*, **260**, 195–196 (1993).
93 H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R Emrich, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **23**, 993–994 (1984).
94 K.S. Feldman, C.M. Kraebel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3846–3847 (1993).
95 Y. Rubin, C.B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 698–700 (1991).
96 J.E. Jackson, L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 591–599 (1984).
97 Z. Xu, J.S. Moore, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 246–249 (1993), and *Abstracts*, ACS Denver Meeting, April 1993.
98 K. Okamoto, T. Kitagawa, K. Takeuchi, K. Komatsu, K. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 173–174 (1985).

99 K. Okamoto, T. Kitagawa, K. Takeuchi, K. Komatsu, A. Miyabo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 923–924 (1888).
100 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Vol. 11, 1994, pp. 467–729.
101 J.S. Yadav, V.R. Gadgil, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1824–1825 (1989).
102 L. Birkofer, P. Sommer, *Chem. Ber.*, **109**, 1701–1707 (1976).
103 G. Maier, H.P. Reisenauer, U. Schäfer, H. Balli, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 566–568 (1988).
104 M.H. Lietzke, C. Mullins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1769–1771 (1981).
105 C.B. Alcock, *Principles of Pyrometallurgy*, Academic Press, London, 1976, 348 pp.
106 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Wiley, New York, **5**, 97–122 (1993).
107 W. Keim, in H. Grünewald (ed.), *Chemistry for the Future* (Proc. 29th IUPAC Congress, Cologne, Germany, 5–10 June 1983), Pergamon Press, Oxford, 1984, pp. 53–62.
108 R.L. Pruett, *Adv. Organometallic. Chem.*, **17**, 1–60 (1979). См. также G.P. Cooles, R. Davis, *Educ. in Chem.*, 48–50, March 1982.
109 C. Masters, *Adv. Organometallic. Chem.*, **17**, 61–103 (1979). R.B. Anderson, *The Fisher-Tropsch Synthesis*, Academic Press, London, 1984, 320 pp.
110 R.C. Everson, D.T. Thompson, *Platinum Metals Review*, **25**, 50–56 (1981).
111 M. Subrahmanyam, D.J. Kulkarni, A.V. Rama Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 607–608 (1992).
112 P.A. Bianconi, I.D. Williams, M.P. Engeler, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 311–313 (1986). R.N. Vrtis, C.P. Rao, S.G. Bott, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7564–7566 (1988).
113 Ссылка [106], с. 35–53. См. также W.M. Ayers (ed.), *Catalytic Activation of Carbon Dioxide*, ACS Symposium 363, Washington, DC (1988), 212 pp.
113a M. Poliakoff, S. Howdle, *Chem. in Brit.*, February 1995, pp. 118–121 (и приведенные ссылки).
114 A.K. Covington, *Chem. Soc. Rev.*, **14**, 265–281 (1985).
115 N.V. Riggs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 137–138 (1987).
116 J. Flanagan, D.P. Jones, W.P. Griffith, A.C. Skapski, A.P. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 20–21 (1986).
117 J.L. Roberts, N.S. Calderwood, D.T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4667–4670 (1984).
118 C. Robl, V. Gnutzmann, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **549**, 187–194 (1987) (и приведенные ссылки).
119 R. Soulis, F. Dahan, J.-P. Laurent, P. Castan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 587–590 (1988).
120 M.E. Volpin, I.S. Kolomnikov, *Organometallic Reactions*, **5**, 313–386 (1975). Дополнительные ссылки по выделению аддуктов переходные металлов с CO_2 приведены в R.L. Harlow, J.B. Kinney, T. Herskovitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 813–814 (1980). G.S. Bristow, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Communn.*, 1145–1146 (1981).
121 A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1988, 161 pp. См. также J.D. Miller in P.S. Braterman (ed.) *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 2, Plenum Press, New York, pp. 1–52 (1989); J.L. Grant, K. Goswami, L.O. Spreer, J.W. Otvos, M. Calvin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2105–2109 (1987) (и приведенные ссылки).
122 R. Alvarez, E, Carmona, M.L. Poveda, R. Sánchez-Delgardo, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2731–2732 (1984). R. Alvarez, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, J.M. Marin, A. Monge, M.L. Poveda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1326–1327 (1984).
123 S.K. Mandal, J.A. Krause, M. Orchin, *Polyhedron*, **12**, 1423–1425 (1993).
124 A.R. Davis, F.W.P. Einstein, N.F. Curtis, J.W.L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6258–6260 (1978).
125 M.R. Churchill, G. Davies, M.A. El-Sayed, M.F. El-Shazly, J.P. Hutchinson, M. Rupich, K.O. Watkins, *Inorg. Chem.*, **18**, 2296–2300 (1979).
126 T.C.W. Mak, P. Li, C. Zheng, K. Huang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1597–1598 (1986).
126a F.W.B. Einstein, A.C. Willis, *Inorg. Chem.*, **20**, 609–614 (1981). A.J. Lindsay, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 433–434 (1986).
127 M.T. Bech, G.B. Kauffman, *Polyhedron*, **5**, 775–781 (1985) (и приведенные ссылки). (В статье представлены также данные из истории открытия и применения COS, т.е. O=C=S.)
128 C.P. Galloway, T.B. Rauchfuss, X. Yang in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 14, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 25–34. См. также X. Yang, T.B. Rauchfuss, S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3465–3466 (1989); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 34–35 (1990).
129 G.D. Thorn, R.A. Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier 1962, 1962, 298 pp. J.A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.*, **10**, 49–221 (1968) (188 refs); D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.*, **11**, 233–271 (1970) (516 refs); R.E. Eisenberg, *Prog. Inorg. Chem.*, **12**, 295–369 (1971) (173 refs).
130 P.V. Broadhurst, B. F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 140–141 (1982).
131 T.G. Southern, U. Oehmichen, J.Y. le Marouille, H. le Bozec, D. Grandjean, P.H. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, **19**, 2976–2980 (1980). Другие ключевые работы в этой развивающейся области: G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guestini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1612–1617 (1979). P. Conway, S.M. Grant, A.R. Manning, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1920–1924 (1979). P.J. Vergamini, P.G. Eller, *Inorg. Chim. Acta*, **34**, L291–L292 (1979). C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta*, **35**, L375–L376 (1979). C. Bianchini, C. Mealli, A. Melli, A. Orlandini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 673–674 (1979). C. Bianchini, C. Mealli, A. Melli, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **19**, 2968–2975 (1980). W.P. Fehlhammer, H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L151–L152 (1980). C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli, S. Mindollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 753–754 (1983). D.H. Farrar, R.R. Gukathasan, S.A. Morris, *Inorg. Chem.*, **23**, 3258–3261 (1984).
132 D. Jentsch, P.G. Jones, C. Thöne, E. Schwarzmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1495–1496 (1989).
133 V.G. Puranic, S.S. Tavale, T.N.G. Row, *Polyhedron*, **6**, 1859–1861 (1987).
134 G. Ferguson, M.C. Jennings, A.L. Lough, S. Coughlan, T.R. Spalding, J.D. Kennedy, X.L.R. Fontaine, B. Štíbr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 891–894 (1990).
135 I.S. Butler, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 359–365 (1977). P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Res.*, **23**, 183–220 (1977) (рассмотрены также комплексы CS_2). H. Werner, K. Leonhard, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 627–628 (1979). H. Herberhold, P.H. Smith, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 631–632

(1979). W.W. Greaves, R.J. Angelici, B.J. Helland, R. Klima, R.A. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7618–7620 (1979). F. Farone, G. Tresoldi, G.A. Loprete, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 933–937 (1979); *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1053–1056 (1979). P.V. Broadhurst, B. F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 812–813 (1980); *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3198–3200 (1981).

136 G.R. Clark, K. Marsden, W.R. Roper, L.J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1206–1207 (1981). J.-P. Battioni, D. Mansuy, J.-C. Chottard, *Inorg. Chem.*, **19**, 791–792 (1980).

137 P.V. Broadhurst, *Polyhedron*, **4**, 1801–1846 (1985).

138 K.J. Klbunde, M.P. Kramer, A. Senning, E.K. Moltzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 263–264 (1984). L. Busetto, V. Zanotti, V.G. Albano, D. Braga, M. Monari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1791–1794 (1986); 1133–1133 (1987). S. Lotz, R.R. Pille, P.H. van Rooyen, *Inorg. Chem.*, **25**, 3053–3057 (1986). G. Gervasio, R. Rossetti, P.L. Stanghellini, G. Bor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1707–1711 (1987). A.R. Manning, L. O'Dwyer, P.A. McArdle, D. Cunningham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 897–898 (1992).

139 A.M. Golub, H. Köhler, V.V. Skopenko (eds), *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam, 1986, 479 pp., 4217 refs.

140 L.S. Cederbaum, F. Tarantelli, H.G. Weikert, M. Scheller, H. Köppel, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 761–762 (1989).

141 Ссылка [2], Vol. 7 (1993). Цианиды (включая HCN, $M^{I}CN$, $M^{II}(CN)_2$, с. 753–782; цианамиды (включая CaNCN, H_2NCN, дициандиамид и меламин), с. 736–752; циануровая и изоциануровая кислоты, с. 834–851.

142 A.G. Sharpe, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, London, 1976, 302 pp.

143 L. Malatesta, F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley, London, 1969, 199 pp.

144 Некоторые типичные примеры могут быть найдены по следующим ссылкам: M.A. Andrews, B. Knobler, H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7260–7264 (1979). M.I. Bruce, T.W. Hambley, B.K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 353–355 (1982). V. Chebolu, R.R. Whittle, A. Sen, *Inorg. Chem.*, **24**, 3082–3085 (1985). T.C. Wright, G. Wilkinson, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2017–2019 (1986). K.S. Ratliff, P.E. Fanwick, C.P. Kubiak, *Polyhedron*, **9**, 1487–1489 (1990).

145 J. Shorter, *Chem. Soc. Revs.*, **7**, 1–14 (1978).

146 F. Cataldo, *Polyhedron*, **11**, 79–83 (1992).

147 A.H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **17**, 231–402 (1975) (825 refs).

148 A.A. Newman (ed.), *Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its Derivatives*, Academic Press, London, 1975, 351 pp.

149 G.E. Forster, I.G. Southerington, M.J. Begley, D.B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 54–55 (1991).

150 J.A. Kargol, R.W. Crecely, J.L. Burmeister, *Inorg. Chim. Acta*, **25**, L109–L110 (1977) (и приведенные ссылки).

151 S.J. Anderson, D.S. Brown, K.J. Finney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 152–154 (1979). (Рентгеноструктурным анализом показано, что соединения, которым по данным ИК и ЯМР спектроскопии приписывалась связь через атом O, на самом деле включает связи через атом N); см. также [154].

152 W. Kelm, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **568**, 106–116 (1989).

153 M. Kakoti, S. Chaudhury, A.K. Deb, S. Goswami, *Polyhedron*, **12**, 783–789 (1993).

154 F.A. Cotton, A. Davison, W.H. Isley, H.S. Trop, *Inorg. Chem.*, **18**, 2719–2723 (1979).

155 A.W. Parkins, R.C. Poller, *An Introduction to Organometallic Chemistry*, Macmillan, Basingstoke, 1986, 252 pp.

156 J.S. Thayer, *Organometallic Chemistry: An Overview*, VCH Publishers (UK), 1988, 250 pp.

157 R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, New York, 1988, 440 pp.

158 Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH Publishers (NY), 1989, 479 pp.

159 T.J. Marks (ed.), *Bonding Energetics in Organometallic Compounds*, ACS Symposium Series No. 428, Washington DC, 1990, 320 pp.

160 E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*: A review of the literature 1982–1994 in 14 volumes, Pergamon, Oxford, 1995, approx 8750 pp.

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

9 Кремний

9.1. Введение

Кремний обладает чрезвычайно разнообразными химическими свойствами и находит широкое применение в современном промышленном производстве [1]. Он является важнейшим компонентом глины, бетона, керамики, входит в состав таких более сложных систем, как растворимые силикаты, стекло, глазурь, в современных технологиях кремний применяется в виде силиконовых полимеров и в виде твердого простого вещества в электронных приборах. Технология получения сверхчистого кремния представляет собой, возможно, лучший пример тесной связи химии и физики твердого тела. Усовершенствование технологии очистки кремния привело к созданию таких устройств, как транзисторы, печатные схемы, и к развитию микроэлектроники в целом.

В периодической системе кремний находится в 14-й группе, но он заметно отличается как от углерода, так и от более тяжелых металлов, входящих в эту группу (с. 350). По-видимому, прежде всего следует ответить на вопросы, почему кремний не демонстрирует такого разнообразия ковалентных связей, как углерод, и не образует столь многочисленных соединений и, с другой стороны, почему интересная и сложная химия силикатов не имеет ничего общего с химией кислородных соединений углерода[1)].

Кремнезем (диоксид кремния, SiO_2) и силикаты играли важную роль в развитии человечества с доисторических времен. Название «силикат» происходит от латинского *silex* (родительный падеж *silicis*) — кремень и напоминает о простейших орудиях труда эпохи палеолита (~500 тыс. лет тому назад) и более совершенных кремневых ножах и наконечниках стрел эпохи неолита, которая началась ~20 тыс. лет назад. Английское название элемента *silicon* было предложено Томасом Томсоном в 1831 г., причем окончание *on* должно было подчеркнуть аналогию с бором (*boron*) и углеродом (*carbon*).

Из-за высокого сродства к кислороду кремний как простое вещество был выделен лишь в 1823 г., когда Й. Берцелиусу удалось восстановить K_2SiF_6 расплавленным калием. В том же году он впервые синтезировал $SiCl_4$, в то время как SiF_4 был получен еще в 1771 г. К. Шееле, который растворил SiO_2 во фтороводородной (плавиковой) кислоте. Летучие гидриды кремния были открыты Ф. Вёлером: в 1857 г. он синтезировал $SiHCl_3$, а в 1858 г. — SiH_4. Однако основные успехи химии силанов связаны с работами А. Штока в первой трети XX в. Аналогично первое кремнийорганическое соединение $SiEt_4$ было синтезировано Ш. Фриделем и Дж. Крафтсом в 1863 г., однако широкие исследования в этой области были проведены Ф. Киппингом лишь в первые десятилетия прошлого века [2]. Уникальные свойства и промышленный потенциал силоксанов не были осознаны в то время; бурное развитие химии силиконовых полимеров и создание новых каучуков, смол и пластмасс произошло лишь за последние 50 лет (с. 343).

Химия кремния и его соединений в твердом состоянии прошла похожие этапы. Странные соста-

[1)] В данной главе раскрываются важные различия в химии углерода и кремния, в связи с этим вспоминаются слова Гранта Урри: «Попытки химиков, занимающихся полисиланами, применить достижения органической химии в своей области напоминают попытки доить лошадь или скакать верхом на корове. Существуют убедительные аргументы в пользу того, что наиболее интересные и полезные химические свойства кремния связаны с его отличием от углерода, а не с их сходством». (См. [35]).

вы, которые давали для силикатов методы аналитической химии, стали понятны лишь после работы В. Брэгга в 1920-х гг., впервые использовавшего явление дифракции рентгеновских лучей для изучения кристаллической структуры [3], а также благодаря развитию Л. Полингом принципов кристаллохимии [4] и В. Гольдшмидтом — основ геохимии [5]. Значительно позже была изучена сложная кристаллохимия силицидов, а химия легированных полупроводников достигла такого уровня, о котором нельзя было и мечтать еще в 1960-х гг.

9.2. Кремний

9.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Кремний (27,2 мас.%) — самый распространенный элемент земной коры после кислорода (45,5 мас.%). Вместе на эти два элемента приходится 4 атома из каждых пяти, находящихся вблизи земной поверхности. Это означает, что в процессе образования Солнечной системы происходило фракционирование элементов, поскольку во Вселенной в целом кремний по распространенности занимает лишь 7-е место после H, He, C, N, O и Ne (с. 12). Дальнейшее фракционирование должно было происходить внутри самой Земли: ядро, которое составляет 31,5% массы планеты, как полагают, имеет приблизительный состав $Fe_{25}Ni_2Co_{0,1}S_3$; мантия, вероятно, состоит из плотных оксидов и силикатов типа оливина $(MgFe)_2SiO_4$, в то время как земная кора (0,4% массы) аккумулирует более легкие минералы кремния, которые «всплывают» на поверхность. Кристаллизация горных пород вулканического происхождения из магмы (расплавленные породы, например лава) зависит от нескольких факторов, а именно: суммарного состава, энергии кристаллической решетки, температур плавления и сложности структур индивидуальных минералов, скорости охлаждения и т.д. Н. Боуэн обобщил перечисленные выше условия в виде ряда реакций, который дает приблизительную последовательность появления кристаллических минералов по мере охлаждения магмы: оливин $[M_2^{II}SiO_4]$, пироксен $[M_2^{II}Si_2O_6]$, амфибол $[M_7^{II}\{(Al,Si)_4O_{11}\}(OH)_2]$, слюда биотит $[(K,H)_2(Mg,Fe)_2(Al,Fe)_2(SiO_4)_3]$, полевой шпат ортоклаз $[KAlSi_3O_8]$, слюда мусковит $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$, кварц $[SiO_2]$, цеолиты и минералы гидротермальных месторождений. Структура этих минералов обсуждается ниже (с. 326), но уже ясно, что ряд реакций приводит ко все более сложной силикатной структурной единице и что для второй части последовательности характерно появление в структурах групп OH (и ионов F). Возможно также разнообразное изоморфное замещение металлов. Последовательные выветривание, перенос и осаждение приводят к возникновению осадочных пород, таких как глины, сланцы и песчаники. Метаморфизм при высоких температуре и давлении может влиять на дальнейшие изменения, при этом важнейшую роль играет наличие или отсутствие воды [6, 7].

Кремний никогда не встречается в свободном состоянии в виде простого вещества, он всегда связан с кислородом и, за несколькими исключениями, всегда имеет координационное число 4. Структурные единицы $\{SiO_4\}$ могут существовать в виде отдельных частиц или соединяться, образуя цепи, ленты, кольца, слои или трехмерные каркасы (с. 326–338).

9.2.2. Выделение, промышленное производство и технологическое применение

В настоящее время кремний (96–99%-ной чистоты) получают восстановлением кварцита или песка коксом высокой чистоты в электропечах, причем SiO_2 берется в избытке, чтобы избежать образования SiC (с. 316):

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

$$2SiC + SiO_2 = 3Si + 2CO$$

Реакцию нередко проводят в присутствии железного лома (с низким содержанием фосфора и серы) для получения ферросилиция, который находит применение в металлургии для раскисления стали, для производства устойчивого к коррозии высококремнистого чугуна и кремнистой стали для электротехнических изделий. В 1980 г. объем мирового производства кремния составил свыше 5 Мт. Потребление кремния высокой чистоты (полупроводникового) выросло с менее чем 10 т в 1955 г. до 2800 т в 1980 г.

Технический кремний для химической промышленности обычно очищают до ~98,5% выщелачиванием исходного порошкообразного кремния чистоты 96–97%. Кремний высокой чистоты для полупроводников получают или из $SiCl_4$, образующегося при хлорировании исходного технического Si, или из $SiHCl_3$ (побочного продукта

силиконовой промышленности, с. 318). Эти летучие соединения очищают фракционной перегонкой и восстанавливают высокочистым металлическим цинком или магнием. Образующийся пористый кремний расплавляют и выращивают из него цилиндрические монокристаллы, которые очищают зонной плавкой. Альтернативный путь состоит в термическом разложении смеси SiI_4/H_2 на горячей вольфрамовой нити (ср. с бором, с. 140) или эпитаксиальном выращивании слоя монокристаллов при термическом разложении SiH_4. Был также предложен одностадийный метод получения кремния высокой чистоты для солнечных батарей, причем конечный продукт стоит в 10 раз меньше. В этом процессе Na_2SiF_6 (побочный продукт при производстве фосфорных удобрений) восстанавливают металлическим натрием. Реакция сильно экзотермическая, поэтому для ее проведения не требуется топливо.

Сверхчистый кремний — один из самых чистых материалов, получаемых в промышленном масштабе: производство транзисторов (с. 313) требует кристаллов с содержанием примесей менее 1 атома на 10^{10}; в особых случаях может быть достигнут уровень менее 1 атома на 10^{12}.

9.2.3. Атомные и физические свойства

Кремний состоит из изотопов ^{28}Si (92,23%), ^{29}Si (4,67%) и ^{30}Si (3,10%). Других стабильных изотопов нет. Ядро ^{29}Si (как и протон) имеет ядерный спин $I = {}^1/_2$ и все шире используется в спектроскопии ЯМР [8]. ^{31}Si, образующийся при действии нейтронов на ^{30}Si, имеет период полураспада $t_{1/2} = 2{,}62$ ч. Его можно определить по характеристическому β-излучению ($E_{max} = 1{,}48$ МэВ), и он очень удобен для количественного определения кремния методом нейтронно-активационного анализа. Радионуклид ^{32}Si имеет самый большой период полураспада (~172 года) и является мягким (низкоэнергетическим) β-излучателем ($E_{max} = 0{,}2$ МэВ).

Свободный атом Si в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[Ne]3s^23p^2$. Сравнение энергий ионизации и других свойств элементов 14-й группы приведено на с. 351. Кремний кристаллизуется в структуре алмаза (с. 260) с $a_0 = 0{,}54310204$ нм при 25 °C, что соответствует расстоянию Si–Si 0,23517 нм и ковалентному атомному радиусу 0,11759 нм. Плотность и параметр решетки чистого монокристаллического кремния в настоящее время известны настолько точно, что рассчитанное по ним значение постоянной Авогадро ($N_A = 6{,}0221363 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$) практически совпадает с общепринятой величиной ($N_A = 6{,}0221367 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$) [9]. При нормальном давлении кремний не образует разные аллотропные формы, однако при высоких давлениях 4-координационная алмазоподобная структура Si–I превращается в другие модификации, среди них Si–II с искаженной структурой алмаза, Si–V с примитивной гексагональной структурой и Si–VII с гексагональной плотнейшей упаковкой. При этих переходах последовательно увеличивается координационное число [10]:

$$4(\text{Si–I}) \xrightarrow{8,8\ \text{ГПа}} 6(\text{Si–II}) \xrightarrow{16\ \text{ГПа}} 8(\text{Si–V}) \xrightarrow{\sim 40\ \text{ГПа}} 12(\text{Si–VII})$$

[1 ГПа = 10 кбар ≈ 9869 атм]

Физические свойства кремния представлены в табл. 9.1 (см. также с. 352). Кремний значительно более летуч по сравнению с углеродом и имеет более низкую энергию испарения, что указывает на меньшую энергию связи Si–Si. Кремний в виде простого вещества — полупроводник с заметным серо-голубым металлическим блеском; удельное сопротивление падает с ростом температуры, как и должно быть у полупроводников. Удельное сопротивление существенно зависит от чистоты образца и составляет ~40 Ом · см при 25 °C для кремния высокой чистоты.

Таблица 9.1. Некоторые физические свойства кремния

Т. пл., °C	1420
Т. кип., °C	~3280
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	2,53259
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	50,6 ± 1,7
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	383 ± 10
$\Delta H_{обр}$ (одноатомный газ), кДж · моль$^{-1}$	454 ± 12
a_0, нм	0,54310204
r (ковалентный), нм	117,59
r («ионный»), нм	26[a]
Электроотрицательность по Полингу	1,8

[a] Это «эффективный ионный радиус» 4-координированного Si^{IV} в силикатах, полученный вычитанием $r(O^{-II}) = 0{,}140$ нм из экспериментально найденного расстояния Si–O. Для 6-координированного Si^{IV} эта величина составляет 0,040 нм [Shannon R.D., *Acta Cryst.*, **A32**, 751–767 (1976)].

Важнейшее значение кремния в современных технологиях исторически обусловлено случайным открытием в 1947 г. полупроводниковых свойств германия в лаборатории компании Bell Telephone (Нью-Джерси), а также блестящими теоретическими

и практическими работами Дж. Бардина, У. Браттейна и У. Шокли, за которые они в 1956 г. были удостоены Нобелевской премии. Краткое изложение физических и химических концепций, объясняющих полупроводниковые свойства кремния, дано в дополнении 9.1.

9.2.4. Химические свойства

При обычной температуре кристаллический кремний весьма инертен. Кислород, вода и пар почти не действуют на него, возможно, из-за образования тонкого слоя SiO_2 (толщиной в несколько атомов, ср. с Al, с. 216), защищающего поверхность кремния. Окисление на воздухе не заметно до 900 °C; между 950 и 1160 °C скорость образования стеклообразного SiO_2 быстро растет, а при 1400 °C азот воздуха также начинает взаимодействовать с Si, давая SiN и Si_3N_4. Пары серы реагируют с кремнием при 600 °C, а пары фосфора — при 1000° C. Кремний также устойчив к действию водных растворов кислот, однако в смеси концентрированной HNO_3 с HF он окисляется и фторируется. Кремний легко растворяется в горячих водных растворах щелочей, при этом протекает реакция $Si + 4OH^- = SiO_4^{4-} + 2H_2$. Тонкая пленка SiO_2 не препятствует взаимодействию с галогенами: F_2 бурно реагирует при комнатной температуре, Cl_2 — при

Дополнение 9.1. Физика и химия полупроводников

В сверхчистом (полупроводниковом) кремнии между высшими занятыми энергетическими уровнями (валентная зона) и низшими свободными (зона проводимости) существует запрещенная зона. Как схематично показано на рис. Д9.1,*а*, валентная зона полностью занята, зона проводимости свободна, уровень Ферми E_F (энергетический уровень, вероятность заполнения которого равна $^1/_2$) располагается приблизительно посередине между ними, и вещество при комнатной температуре является изолятором. Если кремний легирован элементом 15-й группы (P, As или Sb), каждый атом легирующей добавки вносит «избыточный» электрон; эти электроны могут быть переведены в зону проводимости посредством термического возбуждения или за счет поглощения фотонов (рис. Д9.1,*б*): вещество является полупроводником n-типа с энергией активации ΔE_n (n обозначает носители отрицательного заряда, т.е. электроны). Напротив, легирование элементами 13-й группы (B, Al или Ga) приводит к появлению акцепторных уровней, которые могут служить ловушками для возбужденных электронов из заполненной валентной зоны (рис. Д9.1,*в*): вещество является полупроводником p-типа, носителями заряда служат положительные дырки в валентной зоне.

Если полупроводник n-типа на основе Si соединить с полупроводником p-типа, то образующийся p–n-переход имеет общий уровень Ферми (рис. Д9.1,*г*): электроны начинают переходить от n- к p-образцу, а дырки в обратную сторону, и таким образом из-за пространственного разделения зарядов возникает разность потенциалов V_0. Следовательно, p–n-переход может действовать как диод для выпрямления переменного тока, так как ток в одном направлении проходит легче, чем в другом. На практике большие p–n-переходы могут достигать 10 мм^2, в то время как в интегральных схемах их площадь не превышает 10^{-4} мм^2 (т.е. квадрат со стороной 10 мкм).

Транзистор, или n–p–n-переход состоит из двух частей n-полупроводника на основе Si, разделенных тонким слоем слабого p-полупроводника (рис. Д9.1,*д*). Если эмиттер смещен на небольшой потенциал в прямом направлении, а коллектор на больший потенциал в обратном направлении, это устройство работает как триод-усилитель. Соответствующая диаграмма энергетических уровней схематично показана на рис. Д9.1, *е*.

Промышленное производство мельчайших, устойчивых в работе транзисторов на основе монокристаллов — это триумф методов твердотельного химического синтеза. Последовательность стадий этого процесса показана на рис. Д9.2.

1) Маленькую пластинку монокристаллического кремния n-типа окисляют путем нагревания в O_2 или парах H_2O, при этом на поверхности образуется тонкий слой SiO_2 (рис. Д9.2,*а*).
2) Этот оксидный слой покрывают фоточувствительной пленкой, называемой фоторезистом (рис. Д9.2,*б*).
3) На фоторезист помещают маску и подвергают его облучению ультрафиолетом, при этом облучению подвергается только открытая часть фоторезиста; облученный фоторезист затем удаляют действием кислоты, в результате остается требуемая часть прочного оксидного покрытия (рис. Д9.2,*в*).
4) Незащищенные участки Si подвергают травлению плавиковой кислотой (HF), оставшийся фоторезист также удаляется (рис. Д9.2,*г*).
5) Поверхность обрабатывают пара́ми элемента 13-й группы, примесные атомы диффундируют в незащищенные участки и образуют слой Si p-типа (рис. Д9.2,*д*).
6) Стадии 1–5 повторяют с другой маской, и новые участки обрабатывают пара́ми элемента 15-й группы, при этом образуется слой Si n-типа.
7) Наконец, поверхность подвергается повторному окислению с новой маской и затем повторному травлению, на образующиеся открытые участки осаждают металл, чтобы соединить n- и p-участки в интегральную схему.

Этим методом можно производить невероятно маленькие p–n-диоды и n–p–n-транзисторы. Например, в запоминающих устройствах компьютеров микрочип может хранить свыше 10^5 бит информации. Подробнее эти вопросы обсуждаются в учебниках по физике твердого тела или электронике.

E_g E_F

а Изолятор

ΔE_n E_F

б Si n–типа

ΔE_p E_F

в Si p–типа

Энергия eV_0 E_F

г p–n-Переход

n-Тип p-Тип n-Тип

Входящий сигнал

Выходящий сигнал

д n–p–n-Транзистор: на левом n–p-переходе прямое напряжение смещения, на правом p–n-преходе — обратное

Напряжение смещения на эмиттере eV_e

Напряжение смещения на коллекторе eV_c

Эмиттер (n-тип) | База (p-тип) | Коллектор (n-тип)

Переходная область (смещение вперед)

Переходная область (обратное смещение)

е Диаграмма энергетических уровней

Рис. Д9.1

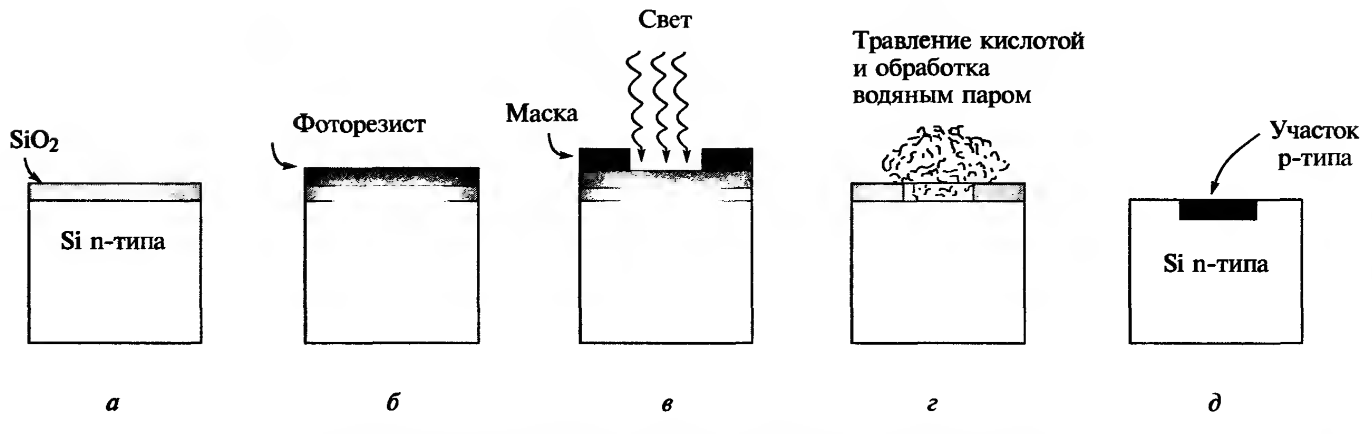


Рис. Д9.2. Стадии создания транзистора на основе монокристалла

~300 °C, Br_2 и I_2 — при ~500 °C. При повышенной температуре кремний взаимодействует и с алкилгалогенидами. Эта реакция в присутствии Cu как катализатора представляет собой наиболее предпочтительный «прямой» путь получения хлорпроизводных кремнийорганических соединений для производства силиконов (с. 341).

В отличие от весьма инертного твердого кремния его расплав чрезвычайно реакционноспособен: он образует сплавы или силициды с большинством металлов (см. ниже) и быстро восстанавливает большинство оксидов металлов благодаря очень большой энтальпии образования SiO_2 (~900 кДж · моль$^{-1}$). Такое поведение создает определенные трудности при работе с расплавленным кремнием, необходимо использовать тигли из тугоплавких материалов типа ZrO_2 или боридов переходных металлов 4–6-й групп (с. 145).

Закономерности в химических свойствах элементов 14-й группы и их соединений обсуждаются на с. 352. Кремний не образует бинарные соединения с более тяжелыми членами группы (Ge, Sn, Pb), в то же время его соединение с углеродом SiC представляет огромный теоретический и практический интерес и производится в огромных количествах (см. дополнение 9.2).

В подавляющем большинстве соединений кремний имеет тетраэдрическую координацию, однако иногда встречается координационное число 6, а также и другие более редкие варианты (табл. 9.2). Неустойчивый двухкоординированный кремний был известен давно, однако в 1994 г. был выделен устойчивый бесцветный кристаллический силилен [:SiNBu^{t}CH=CHNBu^t] (структура **1**, с. 317) [14]. Он перегоняется без разложения при 85 °C и 0,1 торр и может находиться в запаянной ампуле при температуре 150 °C в течение нескольких месяцев без видимых изменений. Недавний пример пирамидального 3-координированного Si — анион Si_4^{4-} (изоэлектронный с тетраэдрической молекулой P_4, с. 449), который, как было показано, присутствует в давно известном красном силициде CsSi [17]. Много споров вызывает плоская координационная геометрия Si (КЧ 4) в ортосиликатных сложных эфирах пирокатехола (**2**), вопрос до сих пор так и не решен [18]. В то же время «односторонняя» геометрия с точечной группой C_{2v} для $SiLi_4$ (**3**) кажется вероятной [19]. Пятикоординированный Si имеет окружение в виде тригональной бипирамиды или квадратной пирамиды, например структуры (**4**), (**5**) и т.п. [20, 21]. Известно немало примеров октаэдрической координации Si (КЧ 6). Был найден единственный пример 7-координированного Si (**6**) [22]. Встречаются отдельные примеры и более высоких КЧ. Так, в Mg_2Si (структура антифлюорита) кремний имеет кубическую координацию (КЧ 8): атомы Si занимают позиции Ca, а атомы Mg — позиции F в структуре флюорита (с. 120). В анионе $[SiCo_9(CO)_{21}]^{2-}$, имеющем структуру одношапочной квадратной антипризмы, КЧ атома Si равно 9 (**7**), причем расстояния Si–$Co_{осн}$ равны 0,231 нм, Si–$Co_{верх}$ — 0,228 нм, а Si–$Co_{шап}$ — 0,2527 нм. У каждого атома Co в основании по два концевых лиганда CO, у остальных пяти атомов Co — по одному, кроме того в структуру входят восемь мостиковых групп CO [23]. Координационное число 10 для кремния найдено в силицидах некоторых переходных металлов [24] и в декаметилсиликоцене (**8**). В кристаллической структуре последнего соединения присутствуют молекулы двух типов: у трети молекул циклы параллельны и находятся в заслоненной конформации, как в $[Fe(C_5Me_5)_2]$, с

Таблица 9.2. Координационная геометрия кремния

Координационное число и геометрия	Примеры
2 (изогнутая)	SiF_2 (г), $SiMe_2$ (матрица, 77 K), [:SiNBu^{t}CH=CHNBu^t] (**1**) [14]
3 (плоская)	Силабензол SiC_5H_6 [15]; силатолуол C_5H_5SiMe [16]
3 (пирамидальная)	Si_4^{4-}, (?) SiH_3^- в $KSiH_3$ (структура NaCl)
4 (тетраэдрическая)	SiH_4, SiX_4, SiX_nY_{4-n}, SiO_2, силикаты и т.д.
4 (плоская)	см. текст, (**2**) [18]
4 («качели», C_{2v})	$SiLi_4$ (**3**) [19]
5 (тригонально-бипирамидальная)	SiX_5^-, *цикло*-$[Me_2NSiH_3]_5$, $[Si(O_2C_6H_4)_2(OPPh_3)]$ (**4**) [20]
5 (квадратно-пирамидальная)	$[Si(O_2C_6H_4)_2\{OP(NC_5H_{10}\}]$ (**5**), [20] $[SiF(O_2C_6H_4)_2]^-$ [21]
6 (октаэдрическая)	SiF_6^{2-}, $[Si(acac)_3]^+$, $[L_2SiX_4]$, SiO_2 (стишовит), SiP_2O
7 (одношапочная тригонально-призматическая)	$[\{2\text{-}(Me_2NCH_2)C_6H_4\}_3SiH]$ (**6**) [22]
8 (кубическая)	Mg_2Si (антифлюорит)
9 (одношапочная квадратно-антипризматическая)	$[\mu_8\text{-}SiCo_9(CO)_{21}]^{2-}$ (**7**) [23]
10 (разная)	$TiSi_2$, $CrSi_2$, $MoSi_2$ [24]; $[Si(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$ (**8**) [25]

(1) (2) (3) (4) (5)

(6) (7) (8)

расстоянием Si–C 0,242 нм, а у остальных молекул циклы непараллельны, что указывает на стереохимически активную неподеленную электронную пару на атоме Si [25]. В газовой фазе существует скошенная структура (точечная группа C_s), причем угол между циклами составляет 22°.

9.3. Соединения

9.3.1. *Силициды* [26, 27]

Как и в случае боридов (с. 145) и карбидов (с. 280), формулы силицидов металлов нельзя объяснить на основе простых представлений о валентности, при этом встречается и металлический, и ионный, и ковалентный тип связи. Известны силициды следующих видов: M_6Si, M_5Si, M_4Si, $M_{15}Si_4$, M_3Si, M_5Si_2, M_2Si, M_5Si_3, M_3Si_2, MSi, M_2Si_3, MSi_2, MSi_3 и MSi_6. Кремний, как и бор, более электроположителен, чем углерод, поэтому структурно силициды ближе к боридам, чем к карбидам (ср. с диагональным сходством, обсуждаемым на с. 35). Однако ковалентный радиус Si (0,118 нм) значительно больше, чем радиус B (0,088 нм), поэтому силицидов, изоструктурных боридам, весьма мало. Известны силициды практически всех элементов групп с 1-й по 10-ю, за исключением Be, причем наибольшее разнообразие стехиометрии демонстрируют переходные металлы 4–10-й групп и уран. Металлы 11–15-й групп, за исключением меди, не образуют силициды; большинство из них дают простые эвтектические смеси, а самые тяжелые (Hg, Tl, Pb и Bi) вообще не смешиваются с расплавленным кремнием.

Некоторые силициды с высоким содержанием металла включают изолированные атомы Si и в целом обладают металлоподобной или более полярной структурой. С увеличением содержания кремния наблюдается возрастающая склонность к катенации в изолированные частицы Si_2 или Si_4, цепи, слои или трехмерные сетки из атомов Si. Некоторые примеры приведены в табл. 9.3, более подробную структурную информацию можно найти в специальной литературе [24, 26, 27].

Как правило, силициды получают прямым взаимодействием элементов в расплаве, однако иногда применяют одновременное восстановление SiO_2 и оксида металла углеродом или алюминием. Теплота образования силицидов близка к соответствующим величинам для боридов и карбидов, а температуры плавления существенно ниже, например: TiC 3140°, TiB_2 2980°, $TiSi_2$ 1540°; TaC 3800°, TaB_2 3100°, $TaSi_2$ 1560 °C. Лишь немногие силициды плавятся в интервале 2000–2500 °C, а выше этой температуры остается твердым только SiC (разлагается при ~2700 °C).

Силициды металлов 1-й и 2-й групп в целом намного более реакционноспособны, чем силициды переходных металлов (ср. с боридами и карбидами). К типичным продуктам их реакций относятся водород и силаны, например:

Дополнение 9.2. Карбид кремния SiC [11, 12]

Карбид кремния был случайно получен Э. Ачесоном в 1891 г. и из-за своих абразивных свойств получил название «карборунд» («carborundum» от carb(on) и (co)rundum Al_2O_3). Его твердость по шкале Мооса равна 9.5, т.е. находится посередине между алмазом (10) и Al_2O_3 (9). В течение нескольких месяцев Ачесон организовал компанию Carborundum Co. для его производства. В настоящее время ежегодное мировое производство карборунда приближается к 1 млн т.

Несмотря на простую формулу, SiC существует в виде по крайней мере 200 кристаллических модификаций, в основе которых лежат структуры гексагонального α-SiC (тип вюрцита ZnS, т. 2, с. 531) или кубического β-SiC (тип алмаза или цинковой обманки (сфалерита), т. 2, с. 531). Многообразие форм возникает из-за различной упаковки слоев *a* и *b* в кристаллах [13]. α-Форма термодинамически более устойчива. В промышленности ее получают в виде черных, темно-зеленых или пурпурных переливающихся кристаллов восстановлением высококачественного кварцевого песка коксом или антрацитом (с небольшим избытком) в электрических печах при температуре 2000–2500 °С:

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO; \quad Si + C \longrightarrow SiC$$

Темный цвет обусловлен примесями, например железом, а радужность возникает благодаря очень тонкому слою SiO_2, образующемуся при поверхностном окислении. Более чистые образцы бледно-желтые или бесцветные. Еще более высокая температура (и вакуум) необходима для получения β-формы. Другие способы синтеза очень чистого β-SiC состоят во взаимодействии кремния высокой чистоты с графитом при 1500 °С или в пиролизе газообразных Me_2SiCl_2, $MeSiCl_3$ или смеси $SiCl_4/CH_4$. Волокна из SiC производят пиролизом кремнийорганических полимеров, например $–CH_2SiHMe–$ или $–CH_2SiMe_2–$. Параметры кристаллических решеток следующие: для α-SiC $a = 0{,}30739$ нм, $c = 1{,}0061$ нм, $c/a = 3{,}273$; для кубического β-SiC $a_0 = 0{,}43502$ нм (для сравнения: алмаз — 0,35668 нм, Si — 0,54310 нм, среднее значение 0,44989 нм).

Карбид кремния — термически наиболее устойчивое бинарное соединение кремния; разложение и потеря Si становятся заметными лишь при ~2700 °С. Он устойчив к действию большинства водных растворов кислот, включая и HF, исключение составляет только H_3PO_4; окисление на воздухе протекает лишь выше 1000 °С благодаря защитному слою SiO_2. Последний может быть удален действием расплавленных гидроксидов или карбонатов, тогда окисление идет намного быстрее:

$$SiC + 2NaOH + 2O_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O + CO_2$$

Газообразный хлор активно взаимодействует с SiC, образуя $SiCl_4 + C$ при 100 °С и $SiCl_4 + CCl_4$ при 1000 °С.

Практический интерес к карборунду первоначально был связан с его великолепными абразивными свойствами. Последние обусловлены не только высокой твердостью вещества, но и его способностью образовывать при разрушении очень острые режущие кромки. Как огнеупорный материал α-SiC характеризуется высокими прочностью и химической устойчивостью и очень низким коэффициентом термического расширения ($\sim 6 \cdot 10^{-6}$), не меняющим резко свое значение в результате фазовых переходов. Чистый α-SiC является собственным полупроводником с достаточно широкой запрещенной зоной (1,90 ± 0,10 эВ), что делает его плохим проводником ($\sim 10^{-13}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$). Однако наличие контролируемого количества примесей делает его ценным примесным полупроводником (10^{-2}–3 Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$) с положительным температурным коэффициентом. Это свойство в сочетании с высокой механической и химической устойчивостью объясняет его широкое использование в электронагревательных элементах. В последние годы чистый β-SiC привлек внимание как высокотемпературный полупроводник, его используют в транзисторах, выпрямителях, электролюминесцентных диодах и т.д. (см. с. 313). В действительности лишь ~2% ежегодно производимого карбида кремния находит применение благодаря своим электрическим и огнеупорным свойствам. Примерно 43% все еще используется как абразив. Остальные 55% потребляет металлургия, прежде всего в качестве раскислителя при литье чугуна и стали: SiC взаимодействует со свободным кислородом и с оксидами металлов, образуя CO и силикатный шлак.

$$Na_2Si + 3H_2O \xrightarrow[\text{и полностью}]{\text{быстро}} Na_2SiO_3 + 3H_2$$

$$Mg_2Si + 2H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2MgSO_4 + SiH_4$$

Продукты реакций определяются также стехиометрией (т.е. структурным типом). Например, неполярный, непроводящий Ca_2Si (структурный тип анти-$PbCl_2$ с изолированными атомами Si) взаимодействует с водой с образованием $Ca(OH)_2$, SiO_2 (гидратированного) и H_2, тогда как CaSi (с зигзагообразными цепями из атомов Si) дает силаны и полимерный SiH_2. В отличие от этих двух веществ $CaSi_2$, содержащий гофрированные слои из атомов Si, не реагирует с водой, а с разбавленной HCl дает твердое полимерное вещество желтого цвета с суммарным составом Si_2H_2O. Силициды переходных металлов обычно инертны к водным реагентам (за исключением HF), но взаимодействуют с более агрессивными веществами (например, с расплавленным KOH или F_2, Cl_2) при температуре красного каления.

9.3.2. Гидриды кремния (силаны)

Огромные достижения синтетической органической химии в период с 1830-х гг. поддерживали предположения, что подобная обширная химия может базироваться на кремнии вместо углерода. Первые силаны были получены в 1857 г. Ф. Вёлером и

Таблица 9.3. Структурные единицы в силицидах металлов

Структурная единица	Примеры	
Изолированные атомы Si	Cu_5Si (структура β-Mn) M_3Si (структура β-W), M = V, Cr, Mo Fe_3Si (сверхструктура Fe_3Al) Mn_3Si (разупорядоченная ОЦК)	Структуры металлов (хорошие проводники)
	M_2Si (анти-CaF_2); M = Mg, Ge, Sn, Pb M_2Si (анти-$PbCl_2$); M = Ca, Ru, Ce, Rh, Ir, Ni	Структуры неметаллов (изоляторы)
Пáры Si_2	U_3Si_2 (Si–Si 0,230 нм), то же для Hf и Th	
Тетраэдры Si_4	KSi (Si–Si 0,243 нм), т.е. $[M^+]_4[Si_4]^{4-}$, ср. с изоэлектронным P_4 (M = Li, K, Rb, Cs; то же для M_4Ge_4)	
Цепи из атомов Si	USi (структура FeB) (Si–Si 0,236 нм); то же для Ti, Zr, Hf, Th, Ce, Pu CaSi (структура CrB) (Si–Si 0,247 нм); то же для Sr, Y	
Плоские шестиугольные сетки из атомов Si	β-USi_2 (структура AlB_2) (Si–Si 0,222–0,236 нм); то же для других актинидов и лантанидов	
Гофрированные шестиугольные слои из атомов Si	$CaSi_2$ (Si–Si 0,248 нм), слои подобны гофрированным слоям в графите	
Открытый трехмерный каркас из атомов Si	$SrSi_2$, α-$ThSi_2$ (Si–Si 0,239 нм; похожа на AlB_2), α-USi_2	

Г. Буффом действием соляной кислоты на сплавы кремния с алюминием. В 1867 г. Ш. Фридель и А. Ладенбург показали, что эти соединения представляют собой SiH_4 и $SiHCl_3$. Но лишь в 1902 г. А. Муассан и С. Смайлс получили первый гомолог (Si_2H_6) действием кислоты на силицид магния. Термическая неустойчивость и высокая реакционноспособность соединений мешали дальнейшим исследованиям. Ситуация изменилась, когда А. Шток разработал вакуумную систему без смазки и первым начал в 1916 г. исследовать гидриды кремния в качестве примесей в гидридах бора. Он предложил названия «силаны» и «бораны» (с. 150) по аналогии с алканами.

В настоящее время известны силаны Si_nH_{2n+2} с неразветвленными и разветвленными цепями (до $n = 8$) и циклические соединения Si_nH_{2n} ($n = 5, 6$). Силаны представляют собой бесцветные газы или летучие жидкости; они чрезвычайно реакционноспособны и самопроизвольно воспламеняются или взрываются на воздухе. Термическая устойчивость снижается с увеличением длины цепи, только SiH_4 устойчив при комнатной температуре; Si_2H_6 разлагается очень медленно (2,5% за 8 месяцев), Si_3H_8 — медленно, а тетрасиланы — намного быстрее. Некоторые физические свойства силанов приведены в табл. 9.4. Из таблицы видно, что силаны менее летучи, чем алканы и бораны (с. 161) аналогичного состава, но более летучи, чем соответствующие германы (с. 354).

Существует три основных способа получения силанов и их производных. Первый метод, который использовался до 1945 г., состоял в обработке силицидов металлов, содержащих отрицательно заряженный $Si^{\delta-}$, протонным реагентом, например водным раствором кислоты. Из-за конкурирующей реакции гидролиза продуктов выход был невелик, однако он существенно повышался при использовании неводных систем типа NH_4Br — жидкий NH_3 (1934 г.). Второй метод основан на обработке таких соединений, как SiX_4 ($Si^{\delta+}$), реагентами, содержащими гидрид-ион (LiH, NaH, $LiAlH_4$ и т.д.), в эфире при низкой температуре. В настоящее время это наиболее предпочтительный путь. Например, реакции Si_nCl_{2n+2} ($n = 1, 2, 3$) с $LiAlH_4$ дают практически количественные выходы SiH_4, Si_2H_6 и Si_3H_8. Аналогичным образом можно получить и кремнийорганические соединения; так, Me_2SiCl_2 дает Me_2SiH_2. Третий метод получения соединений со связями Si–H состоит в прямом взаимодействии HX или RX с кремнием или ферросилицием, в ряде случаев необходим катализатор, например Cu (с. 341):

$$Si + 3HCl \xrightarrow{350\,^\circ C} SiHCl_3 + H_2$$

$$Si + 2MeCl \xrightarrow{Cu,\ 300\,^\circ C} MeSiHCl_2 + H_2 + C$$

Сочетание различных методов позволило синтезировать множество производных, в которых атомы H замещены одной или несколькими монофункциональными группами (F, Cl, Br, I, CN, R, Ar, OR, SH, SR, NH_2, NR_2 и т.д.) [1]. Циклические силаны Si_5H_{10} и Si_6H_{12} были получены в конце 1970-х гг. [29] из $(SiPh)_n$, которые были первыми известными производными гомоциклических силанов (Ф. Киппинг, 1921 г.):

$$Ph_2SiCl_2 \xrightarrow{Na} (SiPh_2)_n \xrightarrow{AlCl_3,\ HCl} Si_6Cl_{12} \xrightarrow{LiAlH_4} цикло\text{-}Si_6H_{12}$$

$$(SiPh_2)_n \xrightarrow{HBr} Si_5Br_{10} \xrightarrow{LiAlH_4} цикло\text{-}Si_5H_{10}$$

Таблица 9.4. Некоторые свойства силанов [28]

Силан	Т. пл., °С	Т. кип. (экстрапол.), °С	d (20 °С), г · см$^{-3}$
SiH_4	−184,7	−111,8	0,68 (−185 °С)
Si_2H_6	−132,5	−14,3	0,686 (−25 °С)
Si_3H_8	−117,4	+53,1	0,739
н-Si_4H_{10}	−89,9	108,1	0,792
изо-Si_4H_{10}	−99,4	101,7	0,793
н-Si_5H_{12}	−72,8	153,2	0,827
изо-Si_5H_{12} [а)]	−109,8	146,2	0,820
нео-Si_5H_{12} [б)]	−57,8	130	–
н-Si_6H_{14}	−44,7	193,6	0,847
Si_6H_{14} [в)]	−78,4	185,2	0,840
Si_6H_{14} [г)]	−57,8	134,3	0,815
н-Si_7H_{14}	−30,1	226,8	0,859
цикло-Si_5H_{10} [д)]	−10,5	194,3	0,963
цикло-Si_6H_{12} [е)]	+16,5	226	–

а) б) в) г) д) е)

Силаны намного более реакционноспособны, чем соответствующие соединения углерода [1, 2, 30]. Это объясняется несколькими факторами: а) бóльшим радиусом атома Si, что облегчает атаку нуклеофилов; б) высокой полярностью связей Si–X; в) наличием низких по энергии d-орбиталей, что способствует образованию аддуктов 1 : 1 и 1 : 2, понижая тем самым энергию активации реакции. Какие связи окажутся устойчивыми и какие будут образовываться, зависит от величины энергии соответствующих связей. Так, из табл. 9.5 видно, что Si–Si < Si–C < C–C и Si–H < C–H, в то время как для связей с другими элементами C–X < Si–X. Эти данные следует использовать только для общего сопоставления, поскольку значения энергии связей существенно зависят от того, какое конкретно соединение изучалось, какую использовали методику эксперимента и расчета.

Пиролиз силанов приводит к полимерным веществам и в конечном итоге к кремнию и водороду. Например, пиролиз SiH_4 — это промышленный способ получения сверхчистого Si. Протекающие при этом реакции менее изучены, чем аналогичные реакции алканов (и боранов, с. 161), но ясно, что они существенно различаются. Так, начальной стадией термического разложения алканов является разрыв связи C–H или C–C с образованием промежуточных радикалов $R_3C\cdot$. Однако исследования с использованием дейтерированных производных показали, что при разложении полисиланов начальная стадия состоит в отщеплении силенов $:SiH_2$ или :SiHR [31]. Энергия активации этого процесса (~210 кДж · моль$^{-1}$) существенно ниже, чем энергии связей Si–Si и Si–H; по-видимому, реакция включает 1,2-H-сдвиг с 5-координационным переходным состоянием.

Чистые силаны не взаимодействуют с водой и разбавленными кислотами в кварцевом сосуде, но даже следы щелочи, вымываемой из стекла, катализируют гидролиз, протекающий быстро и полностью ($SiO_2 \cdot nH_2O + 4H_2$). Сольволиз с помощью MeOH можно провести контролируемо и получить несколько продуктов $SiH_{4-n}(OMe)_n$ ($n = 2, 3, 4$). Присоединение связи Si–H к алкенам происходит с трудом, однако для замещенных силанов реакция протекает легче. Аналогично SiH_4 взаимодействует

Таблица 9.5. Некоторые типичные энергии связей (кДж · моль$^{-1}$)

X =	C	Si	H	F	Cl	Br	I	O–	N<
C–X	368	360	435	453	351	293	216	~360	~305
Si–X	360	340	393	565	381	310	234	452	322

Таблица 9.6. Некоторые реакции SiH_3I [а)]

Реагент	Основной продукт, содержащий Si	Реагент	Основной продукт, содержащий Si
Na/Hg	Si_2H_6	N_2H_4	$(SiH_3)_2NN(SiH_3)_2$
H_2O	$O(SiH_3)_2$	$LiN(SiCl_3)_2$	$SiH_3N(SiCl_3)_2$
HgS	$S(SiH_3)_2$	P_4	$(SiH_3)_nPI_{3-n}$ (n = 1, 2, 3)
Ag_2Se	$Se(SiH_3)_2$	AgXCN (N_2 атм)	SiH_3NCX (X = O, Se)
Li_2Te	$Te(SiH_3)_2$	AgSCN	SiH_3NCS
$Si_2H_5Br + H_2O$	$SiH_3OSi_2H_5$	AgCN	SiH_3CN
$Hg(SCF_3)_2$	SiH_3SCF_3	Ag_2NCN	$(SiH_3)_2NCN$
$Hg(SeCF_3)_2$	SiH_3SeCF_3	HC≡CMgBr	$SiH_3C≡CH$
NH_3	$N(SiH_3)_3$	$NaMn(CO)_5$	$[Mn(CO)_5(SiH_3)]$
R_2NH	SiH_3NR_2	$Na_2Fe(CO)_4$	$[Fe(CO)_4(SiH_3)_2]$
NMe_3 [б)]	$SiH_3I \cdot NMe_3$ и $SiH_3I \cdot 2NMe_3$	$[Co(CO)_4]^-$	$[Co(CO)_4(SiH_3)]$

[а)] Подробную информацию об условиях протекания реакций, выходах и побочных продуктах можно найти в [1] (2nd edn. Vol. 18, pp. 172–215 (1969)), там же подробно освещена химия $O(SiH_3)_2$, $S(SiH_3)_2$ и $N(SiH_3)_3$.
[б)] Многие другие лиганды (L) также дают аддукты 1 : 1 и 1 : 2.

с Me_2CO при 450 °С с образованием $C_3H_7OSiH_3$, а его реакция с этиленоксидом при той же температуре приводит к $EtOSiH_3$ и другим продуктам. Силаны со взрывом реагируют с Cl_2 и Br_2, но при –80 °С реакция с Br_2 протекает спокойно и дает с хорошим выходом SiH_3Br и SiH_2Br_2. Более удобный способ получения галогенсиланов SiH_3X основан на каталитическом взаимодействии SiH_4 с HX в присутствии Al_2X_6 или с твердым AgX в нагреваемом проточном реакторе, например:

$$SiH_4 + 2AgCl \xrightarrow{260\,°C} SiH_3Cl + HCl + 2Ag$$

SiH_3I — очень удобный промежуточный реагент в синтетической химии, некоторые его реакции представлены в табл. 9.6. SiH_3I — плотная бесцветная подвижная жидкость (т. пл. –57 °С, т. кип. 45,4 °С, d (15 °С) = 2,035 г · см$^{-3}$).

Еще один важный реагент — $KSiH_3$, бесцветное кристаллическое соединение со структурой NaCl; оно устойчиво до ~200 °С и получается при прямом взаимодействии калия с раствором силана в моноглиме или диглиме:

$$SiH_4 + 2K \longrightarrow KSiH_3 + KH$$

$$SiH_4 + K \longrightarrow KSiH_3 + {}^1/_2\,H_2$$

Если в качестве растворителя используется гексаметилфосфорамид $(NMe_2)_3PO$, протекает только вторая реакция. Роль $KSiH_3$ в синтетической химии видна из табл. 9.7, где приведен ряд химических реакций. Кроме того, взаимодействие с PCl_3 приводит к полимерному продукту $(PH)_x$, реакция с CO_2 дает CO и HCO_2K (формиат), а при действии N_2O получаются N_2 и H_2, во всех случаях также образуется силан [32].

Таблица 9.7. Некоторые реакции $KSiH_3$ [а)]

Реагент	Основной продукт, содержащий Si	Реагент	Основной продукт, содержащий Si
H_2O	$SiO_2 \cdot nH_2O$	Me_3SiCl	$[SiMe_3(SiH_3)]$
MeOH	$Si(OMe)_4$	Me_3GeBr	$[GeMe_3(SiH_3)]$
HCl	SiH_4	Me_3SnBr	$[SnMe_3(SiH_3)]$
MeI	SiH_3Me	GeH_3Cl	GeH_3SiH_3
SiH_3Br	Si_2H_6, SiH_4	$MeOCH_2Cl$	$SiH_3(CH_2OMe)$
Si_2H_5Br	Si_3H_8, Si_2H_6		

[а)] См. сноску а) в табл. 9.6.

Очень реакционноспособный гипервалентный гидридный анион кремния SiH_5^- (ср. с описываемым ниже SiF_5^-) был синтезирован в проточном реакторе низкого давления [33]:

$$Et_3SiH + H^-(г) \longrightarrow Et_3SiH_2^- \xrightarrow{SiH_4} \begin{cases} \xrightarrow{32\%} SiH_5^- + Et_3SiH \\ \xrightarrow{68\%} SiH_3^- + Et_3SiH + H_2 \end{cases}$$

9.3.3. Галогениды кремния и родственные комплексы

И кремний, и карбид кремния легко реагируют со всеми галогенами, образуя бесцветные летучие реакционноспособные продукты SiX_4. Особое значение среди них имеет $SiCl_4$, его промышленное про-

изводство исчисляется многими килотоннами, так как он используется для получения кремния полупроводниковой чистоты без примеси бора, высокодисперсного кремнезема (с. 325) и различных сложных эфиров кремния. Если два разных тетрагалогенида нагреть вместе, то устанавливается равновесие с приблизительно статистическим распределением различных галогенидов, которые после охлаждения можно разделить и идентифицировать:

$$n\mathrm{SiX_4} + (4-n)\mathrm{SiY_4} \rightleftharpoons 4\mathrm{SiX}_n\mathrm{Y}_{4-n}$$

Смешанные галогениды также можно получить по реакции обмена галогенов; так, используя SbF_3, проводят последовательное фторирование $SiCl_4$ или $SiBr_4$. Температуры плавления и кипения этих многочисленных соединений сравнимы с соответствующими величинами для родственных гидрида и галогенидов (рис. 9.1). В целом температуры плавления и кипения повышаются с увеличением молекулярной массы, однако эта зависимость не всегда монотонная. Более примечательно резкое падение температур плавления и кипения при переходе от Al и предыдущих элементов периода к кремнию:

Соединение	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
Т. пл., °С	988	1266	1291 (субл.)	–90	–94	–50

Иногда это резкое падение ошибочно объясняют переходом от ионного типа связывания к ковалентному. Однако электроотрицательность и другие параметры связывания для Al весьма близки к аналогичным величинам для Si. Поэтому различие,

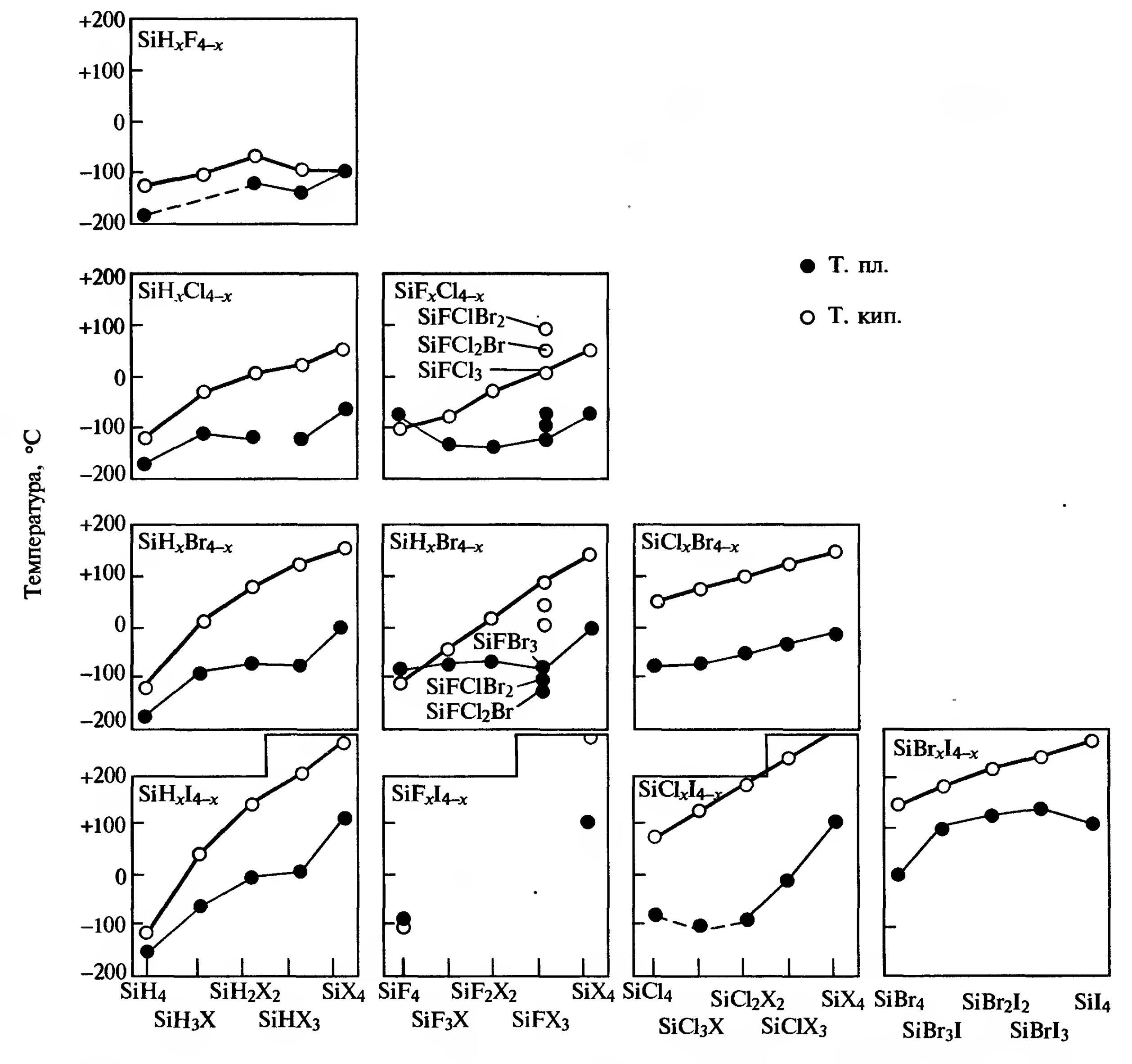


Рис. 9.1. Закономерности в изменении температур плавления и кипения для различных галогенидов кремния

скорее всего, связано с переходом от бесконечной структуры, образованной Al и F (каждый атом Al окружен шестью атомами F), к структуре из дискретных молекул SiF_4, что диктуется стехиометрией и размерами. Еще несколько подобных примеров можно встретить среди соединений элементов 14-й группы. Поучительна также закономерность изменения межатомного расстояния Si–F в бинарных частицах, состоящих из Si и F: в тетраэдрическом SiF_4 (тв) оно составляет 0,1540 нм, в тригонально-бипирамидальном SiF_5^- — 0,1594 нм и 0,1646 нм (для экваториальных и аксиальных связей соответственно), в октаэдрическом SiF_6^{2-} — 0,1685 нм. Таким образом, длина связи растет с увеличением координационного числа, возможно, тем самым проявляется постепенное уменьшение порядка связи. Удлинение связи на 3,3% при переходе от экваториальной позиции к аксиальной также обычно.

Реакции SiX_4 очевидны и не требуют комментариев [1, 2].

Высшие гомологи Si_nX_{2n+2} представляют собой летучие жидкости или твердые вещества, и, в отличие от ситуации в химии углерода, катенация в соединениях кремния достигает максимума в галогенидах, а не гидридах. Этот факт объясняют дополнительной обратной подачей электронов с заполненных p_π-орбиталей галогена на d_π-орбитали кремния, что компенсирует потерю электронов последним при образовании σ-связей с электроотрицательными галогенами (ср. с CO, т. 2, с. 266–269). Известны фторполисиланы до $Si_{14}F_{30}$ и другие ряды по крайней мере до Si_6Cl_{14} и Si_4Br_{10}. Методы получения таких соединений можно проиллюстрировать следующими реакциями:

$$Si + SiF_4 \xrightarrow[\text{низкого давления, 1250 °C}]{\text{проточный реактор}} 2SiF_2(г) \xrightarrow[-196\ °C]{\text{конденсация}}$$

$$(SiF_2)_x\ (\text{полимер}) \xrightarrow{\sim 200\ °C} Si_nF_{2n+2}\ (\text{смесь})$$

$$Si + SiCl_4 \xrightarrow[\text{красного каления}]{\text{нагревание до}} Si_2Cl_6 + \text{высшие гомологи}$$

$$Si_2Cl_6 + ZnF_6 \longrightarrow Si_2F_6 + ZnCl_2$$

$$5Si_2Cl_6 \xrightarrow[\text{0,1 мол.\% } NMe_3]{\text{нагревание с}} Si_6Cl_{14} + 4SiCl_4$$

$$3Si_2Cl_6 \xrightarrow{NMe_3\ \text{катализатор}} Si_5Cl_{12} + 2Si_2Cl_6$$

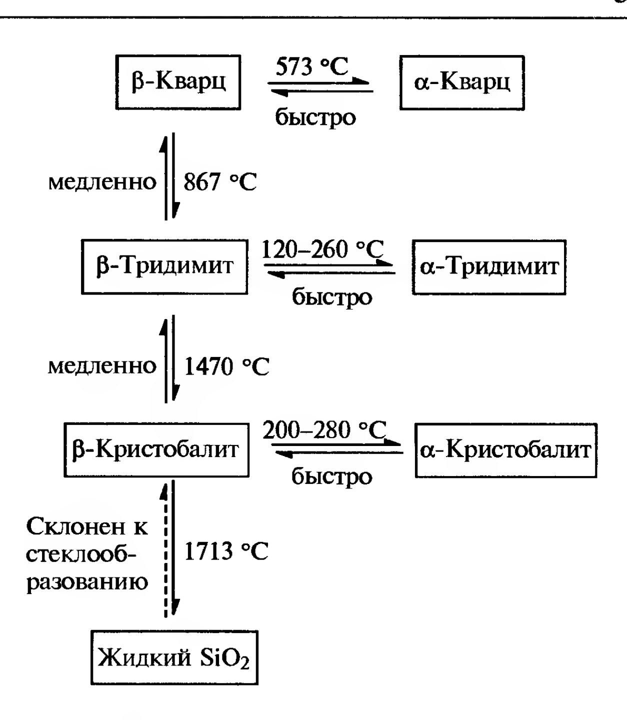
Эти соединения демонстрируют многие необычные химические свойства, что делает посвященные им обзорные статьи увлекательнейшим чтением [34, 35]. Частичный гидролиз $SiCl_4$ (или реакция $Cl_2 + O_2$ в присутствии Si при 700 °C) приводит к ряду летучих хлорсилоксанов $Cl_3Si(OSiCl_2)_nOSiCl_3$ (n = 0–5) и к циклическому $(SiOCl_2)_4$. Соответствующие бромпроизводные получают аналогичным способом, используя Br_2 и O_2.

9.3.4. Диоксид кремния и кремниевые кислоты

Диоксид кремния — наиболее изученное химическое соединение, за исключением воды. Описано более 22 различных фаз, и хотя некоторые из них могут быть связаны с присутствием примесей или дефектов, известна по крайней мере дюжина полиморфных модификаций чистого SiO_2. Эта интригующая структурная сложность в сочетании с широким применением в науке и технике обусловливают постоянный интерес к соединению с древнейших времен. Различные формы SiO_2 и их структурные взаимосвязи обсуждаются в следующих разделах. Самая распространенная форма — α-кварц, который является основным минералом в составе многих горных пород, например гранитов и песчаников; он также встречается сам по себе в виде кристаллов горного хрусталя, а в сочетании с различными примесями образует разные драгоценные и полудрагоценные камни: розовый кварц, дымчатый кварц (красно-коричневый), морион (темно-коричневый), аметист (фиолетовый) и цитрин (желтый). К скрытокристаллическим формам кварца относятся халцедон (разных цветов), хризопраз (яблочно-зеленый), карнеол (интенсивно-красный), агат (полосчатый), оникс (полосчатый), яшма (разных цветов), гелиотроп (кровавик) и кремень (часто черный из-за включений углерода). Более редкие кристаллические модификации SiO_2 — тридимит и кристобалит, чрезвычайно редкие — коэсит и стишовит. Среди осадочных пород преобладают кизельгур и диатомит (диатомовая земля)[2].

[2] Названия минералов часто связаны с их свойствами или историей открытия. Коэсит, стишовит и китит названы по именам первооткрывателей (с. 323). Слово «кварц» происходит от «kwardy», это слово в западно-славянских языках эквивалентно польскому «twardy» — твердый. Тридимит был признан новой полиморфной модификацией фон Раттом в 1861 г., так как обычно встречается в виде тройников, или групп из трех кристаллов (греческое слово τρίδυμος, *tridymos* — тройной). Кристобалит был открыт фон Раттом в 1864 г. на склонах горы Сан-Кристобаль (Мексика), где впервые был найден и тридимит. Название «кизельгур» происходит из немецкого языка (*Kiesel* — кремень). Диатомовая земля получила название по своему происхождению из останков мельчайших одноклеточных водорослей диатомей: эти морские организмы (диаметром 0,01–0,1 мм) обладают удивительным свойством удерживать SiO_2 на стенках своих клеток, тем самым и после гибели организма его форма сохраняется; огромные отложения известны во многих местах (см. с. 325).

Стеклообразный SiO_2 существует в виде тектитов, обсидиана и редкого минерала лешательерита. К искусственным формам относятся китит и W-SiO_2. Опалы представляют собой чрезвычайно сложные кристаллические агрегаты частично гидратированного SiO_2. Основные кристаллические модификации SiO_2 содержат бесконечные мотивы из соединенных вершинами тетраэдров $\{SiO_4\}$. В α-кварце, который термодинамически наиболее устойчив при комнатной температуре, тетраэдры образуют взаимосвязанные спиральные цепи; присутствуют два вида связей Si–O, немного различающиеся по длине (0,1597 и 0,1617 нм), угол Si–O–Si составляет 144°. Спирали могут быть правые или левые, поэтому каждый отдельный кристалл не совмещается со своим зеркальным отображением, а правые и левые кристаллы можно легко отделить друг от друга. Этот энантиоморфизм объясняет ярко выраженную оптическую активность α-кварца (удельное вращение для D-линии Na 27,71° · мм$^{-1}$). При 573 °C α-кварц переходит в β-кварц, который имеет в целом сходную, но несколько менее искаженную структуру (угол Si–O–Si равен 155°). Переход требует незначительного смещения атомов и поэтому обратим: при охлаждении β-кварц возвращается в α-форму; при этом кристаллы сохраняют свою правую или левую форму. Более радикальные структурные изменения происходят при 867 °C, когда β-кварц переходит в β-тридимит. Этот переход требует разрыва связей Si–O, чтобы тетраэдры $\{SiO_4\}$ могли перестроиться в более простую и открытую гексагональную структуру меньшей плотности. По этой причине переход обычно осуществляется медленно, поэтому тридимит способен существовать как минерал (метастабильный) при температурах ниже точки перехода. Если β-тридимит охладить до ~120 °C, он подвергается быстрому обратимому переходу в (метастабильный) α-тридимит посредством небольшого смещения атомов. Напротив, если β-тридимит нагреть до 1470 °C, происходит медленный переход в β-кристобалит, который, в свою очередь, может существовать как метастабильная фаза ниже температуры перехода. В интервале температур 200–280 °C легко и обратимо осуществляются незначительные структурные изменения, приводящие к α-кристобалиту (Si–O 0,161 нм, угол Si–O–Si 147°). Все описанные переходы представлены на схеме.



α-Формы всех трех минералов могут быть получены при комнатной температуре, и, поскольку взаимопревращения β-форм протекают медленно, можно расплавить β-кварц (1550 °C) и β-тридимит (1703 °C), если нагревать их достаточно быстро. Температура кипения SiO_2 около 2800 °C (точно она не установлена).

Другие формы SiO_2 можно получить при высоком давлении (рис. 9.2). Коэсит впервые был получен в 1953 г. Л. Коэсом при нагревании сухих Na_2SiO_3 и $(NH_4)_2HPO_4$ до 700 °C при 40 кбар, впоследствии он был найден в природе (в метеорном кратере Каньон Дьявола в Аризоне (США) в 1960 г.). Его структура состоит из 4-связных сеток из $\{SiO_4\}$, причем самые маленькие кольца состоят из 4 и 8 единиц. Такая компактная структура объясняет его высокую плотность (табл. 9.8.). При нагревании коэсит быстро превращается в тридимит или кристобалит. Китит образуется при еще более высоком давлении (40–120 кбар, 380–585 °C) и при гидротермальных условиях из аморфного SiO_2 и разбавленной щелочи (П. Кит, 1959 г.). В этой структуре $\{SiO_4\}$ объединены в 5-, 7- и 8-членные циклы, как в структуре льда(III) (с. 581). Наиболее плотная форма SiO_2 была предсказана в 1952 г. Дж. Томпсоном, в ней присутствует 6-координированный Si в структуре рутила (т. 2, с. 299). Синтез впервые был осуществлен в лаборатории С. Стишова (1961 г.) при 1200–1400 °C и 160–180 кбар. Структура новой формы соответствовала предсказанной. Минерал был найден вместе с коэситом в метеорном кратере Каньон Дьявола в 1962 г. Полагают, что оба минерала образовались при огромном давлении в результате удара метеорита и сохранились благодаря быстрому охлаждению. Быстрое плавление и остывание существующих силикатных фаз происходит также при ударе

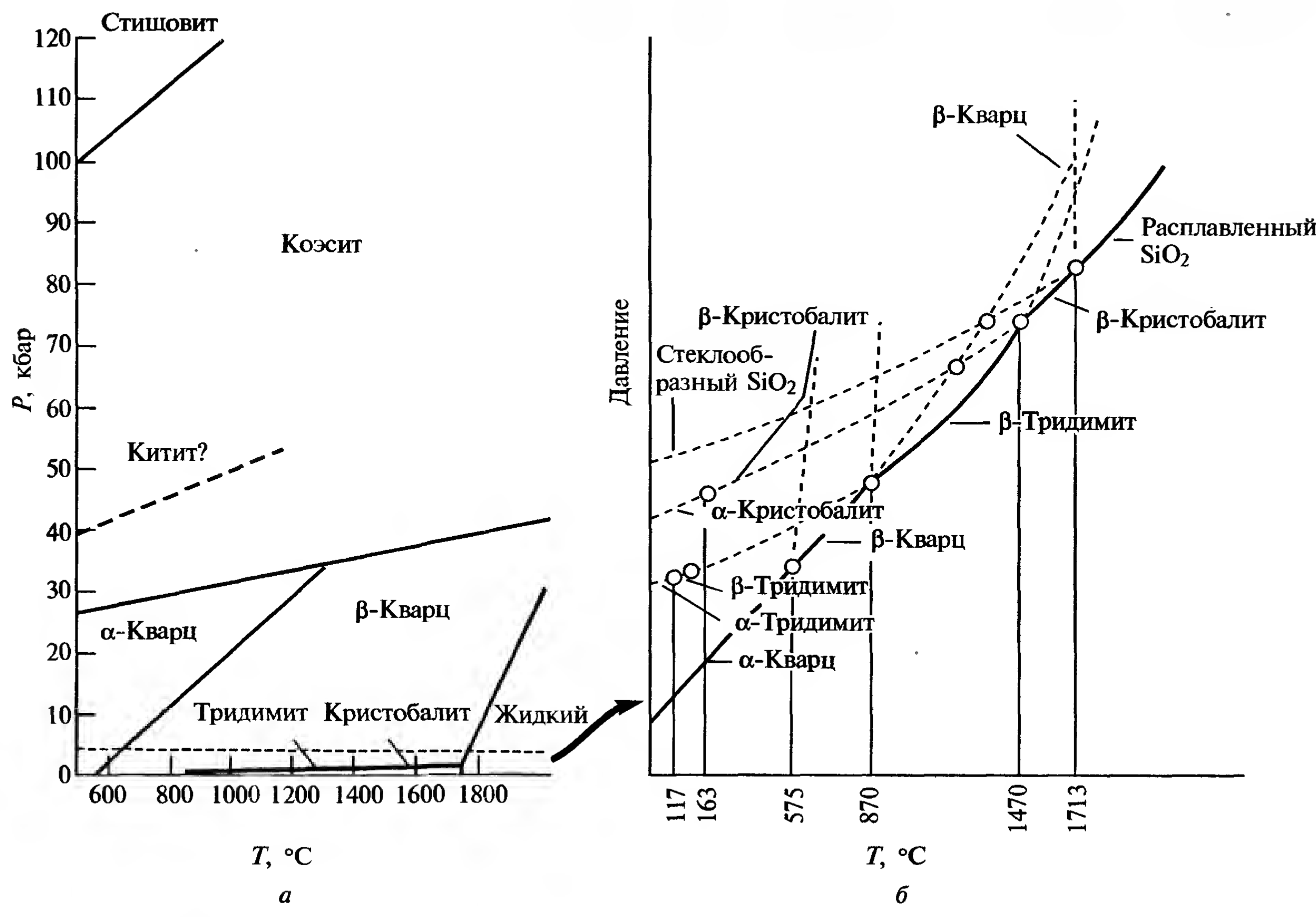


Рис. 9.2. Фазовая диаграмма (*P–T*) для SiO_2, показывающая области устойчивости разных полиморфных модификаций (*а*). Отдельно показана область низкого давления (ниже пунктирной линии) (*б*); для наглядности использована произвольная растянутая шкала

молнии, в результате образуется лешательерит — стеклообразный минерал SiO_2.

Наконец, очень легкая форма волокнистого SiO_2 — W-SiO_2 — была получена диспропорционированием метастабильного кристаллического SiO:

$$SiO_2 + Si \xrightarrow[10^{-4}\ \text{мм рт. ст.}]{1250\text{–}1300\ ^\circ C} 2SiO \longrightarrow W\text{-}SiO_2 + Si$$

В структуре W-SiO_2 тетраэдры $\{SiO_4\}$ объединяются через противоположные ребра, при этом образуются бесконечные параллельные цепи, аналогичные SiS_2 и $SiSe_2$. Такой тип сочленения по ребрам среди кислородных соединений кремния больше не встречается, во всех остальных структурах тетраэдры объединяются вершинами. W-SiO_2 неустойчив и быстро превращается в аморфный SiO_2 при нагревании или в присутствии следов влаги. Недавно было найдено, что взаимодействие $(SiO)_2$ с O_2 в аргоновой матрице приводит к образованию димерных молекул $O{=}Si(\mu\text{-}O)_2Si{=}O$ [36]. Взаимодействие молекулярного SiO с атомами Ag в аргоновой матрице дает циклический $\overline{AgSiO}$ с углом у атома $Si \leq 90°$ [37].

Таблица 9.8. Плотности основных форм SiO_2 (при комнатной температуре)

	d, г·см$^{-3}$		d, г·см$^{-3}$
W (волокнистый)	1,97	β-Кварц (600 °C)	2,533
Лешательерит	2,19	α-Кварц	2,648
Стеклообразный	2,196	Коэсит	2,911
Тридимит	2,265	Китит	3,010
Кристобалит	2,334	Стишовит	4,287

Диоксид кремния устойчив к действию всех кислот, кроме HF, но растворяется медленно в горячей концентрированной щелочи или быстрее в расплаве MOH или M_2CO_3 с образованием M_2SiO_3. Из галогенов только F_2 легко взаимодействует с SiO_2, образуя SiF_4 и O_2. Выше 1000 °C H_2 и углерод также реагируют с SiO_2. Несколько разных форм SiO_2 (кристаллических, скрытокристаллических и стеклообразных) нашли широкое применение (см. дополнение 9.3). В стеклообразном SiO_2 тетраэдры $\{SiO_4\}$ также связаны вершинами и каждый атом O связан с двумя атомами Si, но бесконечная трехмерная сетка не обладает симметрией

Дополнение 9.3. Применение диоксида кремния [1]

К основным формам SiO_2, используемым в промышленности, относятся α-кварц высокой чистоты, стеклообразный SiO_2, силикагель, высокодисперсный SiO_2 и диатомовые земли. Наиболее важное применение кварца — получение пьезоэлектрических материалов (с. 62); он используется в кристаллических осцилляторах и в фильтрах для частотного контроля и модуляции, а также в электромеханических устройствах, например преобразователях, датчиках, звукоснимателях. Ежегодно производятся десятки миллионов таких устройств. Природного кварца соответствующей чистоты не хватает, поэтому его получают методом гидротермального синтеза с использованием разбавленного водного раствора NaOH и стеклообразного SiO_2 при 400 °C и 1,7 кбар. Метод впервые был успешно применен Г. Спезиа в 1905 г. (Рост кристаллов из расплава SiO_2 нельзя использовать — почему?)

Стеклообразный SiO_2 обладает чрезвычайно низким коэффициентом термического расширения*, высокой устойчивостью к термическому удару, высокой степенью прозрачности по отношению к УФ излучению, хорошими огнеупорными свойствами, к тому же он химически инертен. С ним трудно работать как со стеклом из-за очень высокой температуры размягчения, высокой вязкости, небольшой области жидкого состояния и высокой летучести при температурах формования. Кварцевое стекло обычно используют для высококачественной лабораторной посуды, особенно для экспериментов по фотолизу, и в виде ячеек для УФ спектроскопии. Стеклообразный SiO_2 также используется как защитная обшивка форм для труб или и в виде тонких пленок, осаждаемых из паров.

Силикагель — это аморфная форма SiO_2 с очень пористой структурой, образующаяся при подкислении водных растворов силиката натрия. Желатиноподобный осадок отмывают от электролитов и дегидратируют или обжигом, или распылением. Свойства образующегося микропористого материала сильно зависят от условий получения, однако типичные образцы содержат поры с диаметром 2,200–2,600 нм и имеют удельную поверхность 750–800 $м^2 \cdot г^{-1}$ и плотность 0,67–0,75 $г \cdot см^{-3}$. Такой материал находит широкое применение как осушитель, селективный абсорбент, носитель в хроматографических колонках, подложка для катализаторов, тепло- и звукоизолятор. Силикагель может поглотить воду в количестве, превышающем 40% его собственного веса; окрашенный добавкой соли кобальта, например нитратом или $(NH_4)_2CoCl_4$, он известен как осушитель и индикатор влажности, который легко регенерировать (безводный — голубой, гидратированный — розовый). Силикагель химически инертен, нетоксичен, устойчив и находит все большее применение в пищевой промышленности как добавка, препятствующая спеканию порошка какао, порошкообразных фруктовых соков, $NaHCO_3$, сахарной пудры, специй. Кроме того он используется для матирования поверхностей, покрытых лаком или красками, а также виниловых пластиков и синтетических материалов.

Еще одна промышленно производимая форма сверхчистого порошкообразного SiO_2 — это высокодисперсный пирогенный SiO_2 («белая сажа»), образующийся при высокотемпературном гидролизе $SiCl_4$ в кислородно-водородном пламени в специально сконструированных горелках; SiO_2 получается в виде очень тонкодисперсного белого дыма, который собирается на охлаждаемых вращающихся роликах. Плотность такого материала составляет лишь 0,03–0,06 $г \cdot см^{-3}$, а удельная поверхность — 150–500 $м^2 \cdot г^{-1}$. В основном его используют как тиксотропную добавку при производстве эпоксидных и полиэфирных смол и пластмасс и как упрочняющий наполнитель в силиконовых каучуках (в отличие от сажи (с. 260) SiO_2 инертен и не мешает вулканизации, инициируемой пероксидом (с. 343)).

Диатомовая земля или кизельгур (с. 322) добывается открытым способом в большом количестве, особенно в Европе и Северной Америке, на долю которых приходится соответственно 59% и 39% от мировой добычи (1,8 млн т в 1977 г.). Бóльшая часть (~60%) используется в фильтрующих устройствах, еще 20% приходится на абразивы, наполнители, легкий заполнитель и изоляционный материал, остальное количество используется на инертные носители, материал для покрытий или в производстве пуццолановых цементов.

* Линейный коэффициент термического расширения стеклообразного SiO_2 равен $\sim 0{,}25 \cdot 10^{-6}$. Для сравнения: соответствующий параметр для обычного содоизвесткового стекла (~79% SiO_2, ~12,5% Na_2O, ~8,5% CaO) составляет $\sim 100 \cdot 10^{-6}$. Добавление B_2O_3 (как в стекле «пирекс») резко снижает эту величину до $3 \cdot 10^{-6}$ (обычное стекло для лабораторной посуды имеет состав 83,9% SiO_2, 10,6% B_2O_3, 1,2% Al_2O_3, 3,9% Na_2O, 0,4% K_2O).

и периодичностью, присущими кристаллическим формам. Расстояния Si–O близки к соответствующим величинам для других форм (0,158–0,162 нм), но углы Si–O–Si отклоняются на 15–20° в обе стороны от среднего значения 153°.

Особенности реакций SiO_2 с оксидами металлов и полуметаллов чрезвычайно важны в технологии стекловарения и получения керамики, но в данной книге не рассматриваются [1, 2, 38]. Достаточно сказать, что помимо многочисленных кристаллических соединений и стеклообразных фаз известно много составов, растворимых в воде, некоторые из них нашли широкое промышленное применение. Наверное, наиболее известны растворимые силикаты натрия (и калия), которые получают сплавлением песка с соответствующим карбонатом в стекловаренной печи при ~1400 °C. Образующееся растворимое стекло растворяют в горячей воде под давлением, а все нерастворимые стекла и непрореагировавший песок отфильтровывают. Тройная фазовая диаграмма для системы Na_2O–SiO_2–H_2O (рис. 9.3) показывает, что только определенные ограниченные ее области представляют практический интерес, например область

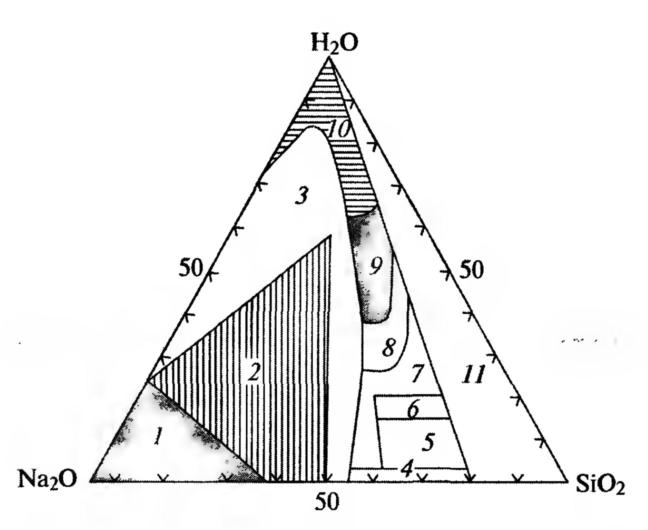


Рис. 9.3. Упрощенная схематическая тройная фазовая диаграмма для системы Na_2O–SiO_2–H_2O. Заштрихованы области составов, имеющих промышленное значение. *1* — Безводный «Na_4SiO_4» и его гранулированные смеси с NaOH; *2* — гранулированные кристаллические щелочные силикаты типа Na_2SiO_3 и их гидраты; *3* — частично закристаллизованные смеси, не имеющие промышленного значения; *4* — стекла; *5* — гидратированные стекла, не имеющие промышленного значения; *6* — дегидратированные жидкости; *7* — полутвердые вещества и гели, не имеющие промышленного значения; *8* — нестабильные вязкие жидкости, не имеющие промышленного значения; *9* — обычные промышленные жидкости; *10* — разбавленные жидкости; *11* — нестабильные жидкости и гели. [Vail J.G. *Soluble Silicates*. Reinhold, New York, 1952]

устойчивых жидких материалов (обл. 9) в интервале составов 30–40% SiO_2, 10–20% Na_2O, 60–40% H_2O, т.е. $\sim Na_2Si_2O_5 \cdot 6H_2O$. Они находят широкое применение в качестве промышленных и бытовых моющих средств, так как благодаря своим буферным свойствам поддерживают высокое значение pH и могут омылять растительные и животные жиры; кроме того они эмульгируют минеральные масла, диспергируют частички грязи и предотвращают ее повторное осаждение. Более разбавленные растворы (обл. 10) используют для получения силикагеля путем подкисления (с. 325 и далее). Растворимые силикаты находят и другие применения, например как связующие вещества и клеи, особенно для коробок из гофрированного картона, и как огне- и кислотоупорные цементы и уплотняющие материалы. В 1981 г. мировое производство составило ~3 млн т, причем бóльшая часть приходилась на силикаты натрия.

Растворы силикатов калия также очень сложны по составу. Так, в результате исследований с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si (методом COSY) было показано, что водный раствор, приготовленный из KOH и SiO_2 при соотношении K : Si = 1 : 1, содержит дискретные силикатные анионы 22 видов [39].

Таблица 9.9. Кремниевые кислоты в растворе

Формула	n[a]	Название	Растворимость в H_2O (20 °C), моль · л$^{-1}$
$H_{10}Si_2O_9$	2,5	Пентагидрокремниевая	$2,9 \cdot 10^{-4}$
H_4SiO_4	2	Ортокремниевая	$7 \cdot 10^{-4}$
$H_6Si_2O_7$	1,5	Пирокремниевая	$9,6 \cdot 10^{-4}$
H_2SiO_3	1	Метакремниевая	$10 \cdot 10^{-4}$
$H_2Si_2O_5$	0,5	Дикремниевая	$20 \cdot 10^{-4}$

[a] Число молей H_2O на моль SiO_2, т.е. $SiO_2 \cdot nH_2O$.

Система SiO_2–H_2O очень сложна даже в отсутствие ионов металлов, ее изучение чрезвычайно важно для геохимии и для многих технологических процессов [40]. Температура плавления чистого SiO_2 резко падает (на 800 °C) при добавлении 1–2% H_2O (при высоком давлении). Причина, вероятно, в частичной замене фрагментов Si–O–Si терминальными группами Si–OH. При увеличении концентрации воды образуются гидратированные силикагели и коллоидные дисперсии SiO_2. В очень разбавленных водных растворах присутствуют многочисленные гидраты и различные кремниевые кислоты, однако при подкислении раствора они становятся нерастворимыми и быстро осаждаются, причем происходит дальнейшая конденсация. Структурная информация весьма скудная, особенно для твердого состояния, однако в растворе было доказано существование по крайней мере пяти частиц (табл. 9.9). Маловероятно, чтобы какая-нибудь из этих частиц присутствовала в твердом веществе, поскольку осаждение сопровождается дальнейшей конденсацией и «сшивкой» отдельных частиц, в результате образуются разнообразные «поликремниевые кислоты» состава $[SiO_x(OH)_{4-2x}]_n$ (ср. с B, Al, Fe и т.д.). Однако была установлена кристаллическая структура $[(\textit{цикло}\text{-}C_6H_{11})_7Si_7O_9\{O_3W(NMe_2)_3\}_3]$ [41] и выделены в кристаллическом виде различные метиловые и этиловые эфиры циклических кремниевых кислот [42].

9.3.5. Силикатные минералы [24, 43, 44]

Горные породы земной коры и продукты их разрушения (почвы, глины, пески) почти полностью (~95%) состоят из силикатных минералов и SiO_2. Преобладание силикатов и алюмосиликатов отражается в распространенности кислорода, кремния и алюминия, которые занимают первые места среди всех элементов (с. 311). Несмотря на множество

разных структурных типов и чрезвычайное разнообразие стехиометрии, структуры силикатов можно классифицировать на основе нескольких весьма простых принципов. Практически всегда атомы кремния тетраэдрически координированы четырьмя атомами кислорода; тетраэдры $\{SiO_4\}$ могут существовать как дискретные частицы или объединяться через вершины в более крупные фрагменты. В целом расположение атомов кислорода часто соответствует плотнейшей упаковке (или приблизительно соответствует). Зарядовый баланс достигается за счет присутствия катионов в тетраэдрических, октаэдрических или других позициях (в зависимости от размера). Ниже перечислены наиболее типичные примеры (радиусы даны в нм)[3]:

КЧ 4 Li^I (0,059) Be^{II} (0,027) Al^{III} (0,039) Si^{IV} (0,026)
КЧ 6 Na^I (0,102) Mg^{II} (0,072) Al^{III} (0,054) Ti^{IV} (0,061) Fe^{II} (0,078)
КЧ 8 K^I (0,151) Ca^{II} (0,112)
КЧ 12 K^I (0,164)

Приведенные радиусы, зависящие от КЧ, — это «эффективные» ионные радиусы, рассчитанные Р. Шенноном [45], при этом не подразумевается полное разделение зарядов, например $\{Si^{4+}(O^{2-})_4\}$ и т.п. Следует отметить, что Al^{III} может занимать позиции и с КЧ 4, и с КЧ 6, поэтому он может замещать в решетке и Si, и M. Это обстоятельство особенно важно при обсуждении структур алюмосиликатов. Некоторые другие катионы также могут занимать позиции с разными КЧ (например, Li (4 и 6), Na (6 и 8), K (6–12)), хотя наиболее типичны те, что указаны выше.

Как и структурные фрагменты боратов (с. 196) и в меньшей степени фосфатов (с. 490), тетраэдры $\{SiO_4\}$ могут объединяться в цепи, ленты, кольца, слои и трехмерные сетки (см. ниже); подробнее об этом говорится в следующих параграфах.

Незосиликаты	Дискретные $\{SiO_4\}$	Нет общих атомов O
Соросиликаты	Дискретные $\{Si_2O_7\}$	1 атом O общий
Циклосиликаты	Замкнутые кольца	2 атома O общие
Иносиликаты	Бесконечные цепи или ленты	2 атома O общие
Филлосиликаты	Бесконечные слои	3 атома O общие
Тектосиликаты	Бесконечные трехмерные каркасы	Все 4 атома O общие

Силикаты, содержащие дискретные анионы (островные силикаты)

Дискретные частицы $\{SiO_4\}$ присутствуют в ортосиликатах $M_2^{II}SiO_4$ (M = Be, Mg, Mn, Fe и Zn) и в $ZrSiO_4$, а также в синтетических ортосиликатах Na_4SiO_4 и K_4SiO_4 [46]. В фенаките Be_2SiO_4 и Be, и Si занимают позиции с КЧ 4, и структура в целом может быть описана как трехмерная сетка M_3O_4. Если заняты октаэдрические позиции, часто наблюдается изоморфное замещение, как в оливине (Mg, Fe,Mn)$_2$SiO$_4$, который получил свое название из-за оливково-зеленого цвета (Fe^{II}). В цирконе $ZrSiO_4$ стехиометрия и больший радиус Zr (0,084 нм) приводят к КЧ 8 для катиона. Еще одна важная группа ортосиликатов — гранаты $[M_3^{II}M_2^{III}(SiO_4)_3]$, в структуре которых ионы M^{II} имеют КЧ 8 (например, Ca, Mg, Fe), а ионы M^{III} — КЧ 6 (например, Al, Cr, Fe) [47][4]. Ортосиликаты служат также необходимым компонентом портланд-цемента (с. 240): β-$CaSiO_4$ содержит дискретные группы $\{SiO_4\}$, а ион Ca имеет КЧ 6 и 8 (α-форма кристаллизуется в структуре K_2SO_4, а γ-форма — в структуре оливина). Алит Ca_3SiO_5, играющий существенную роль в процессе затвердевания, также содержит Ca, $\{SiO_4\}$ и O в качестве отдельных структурных единиц.

Дисиликаты, в состав которых входят дискретные ионы $\{Si_2O_7\}$, встречаются редко. Примером может служить минерал тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$, в котором Sc^{III} (r = 0,075 нм) имеет октаэдрическую координацию, а фрагмент Si–O–Si между сочлененными тетраэдрами, находящимися в заторможенной конформации, линеен (рис. 9.4,*а*). Известен также ряд дисиликатов лантанидов $Ln_2Si_2O_7$, в котором угол Si–O–Si постепенно уменьшается от 180° до 133°, а КЧ катиона Ln увеличивается от 6 до 8 по мере увеличения размера катиона (Lu^{III} (r = 0,086 нм) имеет КЧ 6, Nd^{III} (r = 0,111 нм) имеет КЧ 8). В цинксодержащем минерале гемиморфите угол Si–O–Si составляет 150°, однако тетраэдры образуют не заторможенную, а заслоненную конформацию с симметрией C_{2v} (рис. 9.4,*б*). Первоначально минералу приписывали формулу $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ или $H_2Zn_2SiO_5$, но рентгеноструктурные исследования показали, что правильная формула $[Zn_4(OH)_2Si_2O_7] \cdot H_2O$, т.е. «$2H_2Zn_2SiO_5$». Выяснились и еще две важные особенности. Оказалось,

[3] В состав силикатов и алюмосиликатов входят наиболее электроположительные металлы, т.е. члены 1-й и 2-й групп и переходные металлы 3*d*-ряда (кроме Co), а также Y, La и лантаниды, Zr, Hf, Th, U; намного реже встречаются Sn^{II}, Pb^{II} и Bi^{III}.

[4] Эта же структура характерна для многих синтетических и несиликатных соединений, последние активно изучались из-за их важных оптических и магнитных свойств, например гранат $Y_3^{III}Fe_2^{III}(Al^{III}O_4)_3$ является ферримагнетиком.

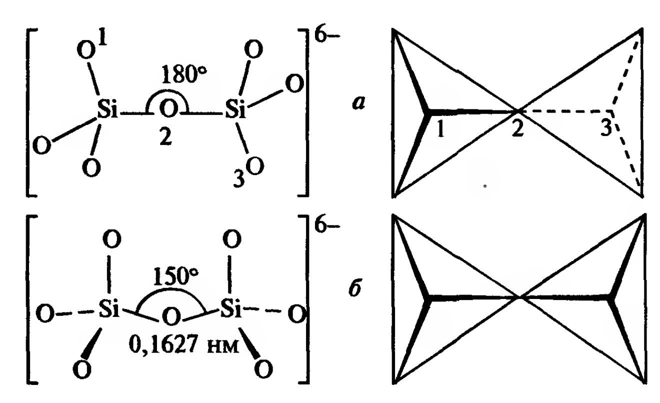


Рис. 9.4. Два способа изображения частиц $\{Si_2O_7\}$: *а* — в $Sc_2Si_2O_7$ с линейным фрагментом Si–O–Si между двумя тетраэдрами в заторможенной конформации (D_{3d}); *б* — в гемиморфите $[Zn_4Si_2O_7(OH)_2]\cdot H_2O$ с двумя тетраэдрами в заслоненной конформации

что расстояния Si–O для мостиковых и концевых атомов O почти не отличаются, хотя это можно было бы ожидать для изолированных групп $\{Si_2O_7^{6-}\}$, поэтому структуру лучше рассматривать как трехмерный каркас из тетраэдров $\{ZnO_3(OH)\}$ и $\{SiO_4\}$, связанных по три с образованием 6-членных циклов $\overline{Zn-O-Si-O-Zn-O}H$. Циклы объединены в бесконечные слои параллельно плоскости (010), а слои связаны между собой мостиками Zn–O(H)–Zn или Si–O–Si. Такой каркас содержит каналы, соединяющие большие полости, в них собираются молекулы H_2O, которые могут быть удалены. Таким образом, структура в целом подобна структуре алюмосиликатов (с. 334), и ее традиционное описание с помощью дискретных ионов $Si_2O_7^{6-}$ малоинформативно и может привести к ошибкам.

Структуры, содержащие фрагменты из трех соединенных тетраэдров, чрезвычайно редки. Примерами могут служить аминовит $Ca_3(BeOH)_2(Si_3O_{10})$ и киноит $Cu_2Ca_2(Si_3O_{10})\cdot 2H_2O$. Первый цепочечный тетрасиликат $[O_3Si(OSiO_2)_2OSiO_3]^{10-}$ был синтезирован лишь в 1979 г. [48]: $Ag_{10}Si_4O_{13}$ был получен в виде устойчивых ярко-красных кристаллов нагреванием AgO и SiO_2 в течение 1–3 дней при 500–600 °С и давлении кислорода 2–4,5 кбар. При более низких температурах (< 470 °С) образуются красные кристаллы смешанного силиката $[Ag_{18}(SiO_4)_2(Si_4O_{13})]$ [49].

Если каждый тетраэдр $\{SiO_4\}$ обобществляет с соседними тетраэдрами два атома O, образуются метасиликаты с эмпирической формулой SiO_3^{2-}. Известны циклические метасиликаты $[(SiO_3)_n]^{2n-}$ с $n = 3$, 4, 6 и 8, однако чаще всего встречаются $n = 3$ и 6. Эти анионы схематически изображены на рис. 9.5. Примерами могут служить минерал бенитоит $[BaTi\{Si_3O_9\}]$, синтетическое соединение $[K_4\{Si_4O_8(OH)_4\}]$, берилл $[Be_3Al_2\{Si_6O_{18}\}]$ (с. 110) и мюирит $[Ba_{10}(Ca,Mn,Ti)_4\{Si_8O_{24}\}(Cl,OH,O)_{12}]\cdot 4H_2O$.

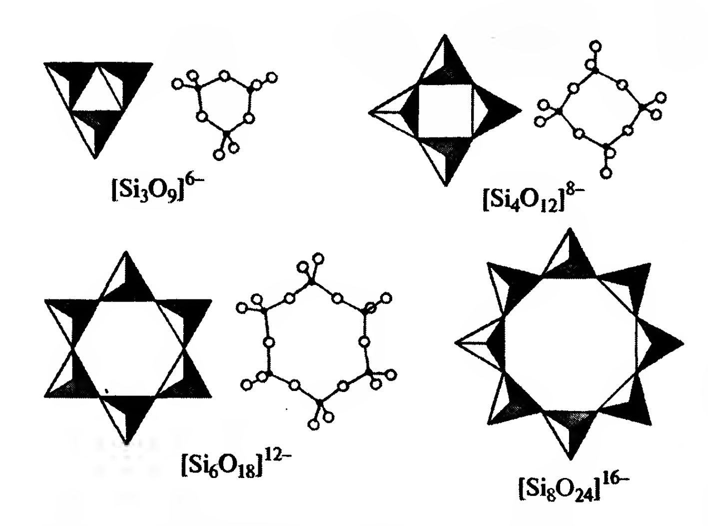


Рис. 9.5. Схематическое изображение строения циклических метасиликат-анионов с $n = 3$, 4, 6, 8

Цепочечные силикаты

В природе наиболее распространены цепочечные метасиликаты $\{SiO_3^{2-}\}_\infty$, образуемые при объединении двух вершин каждого тетраэдра, к ним относятся многие важные минералы (ср. с полифосфатами, с. 492). Несмотря на кажущуюся простоту их структурного мотива и стехиометрии, они демонстрируют большое разнообразие структур, поскольку связанные тетраэдры могут принимать разные конформации. В результате период повторяемости вдоль оси *c* может соответствовать (1), 2, 3, ..., 7, 9 или 12 тетраэдрам (Т), как схематически показано на рис. 9.6. Для метасиликатов наиболее типичны конформации с периодом 2Т, при этом цепи располагаются параллельно и образуют для катионов позиции с КЧ 6 или 8. Примерами служат относящийся к пироксенам минерал энстатит $[Mg_2Si_2O_6]$, диопсид $[CaMgSi_2O_6]$, жадеит $[NaAlSi_2O_6]$, сподумен $[LiAlSi_2O_6]$ (с. 75). Синтетические метасиликаты Li_2SiO_3 и Na_2SiO_3 имеют подобные структуры, в последнем соединении угол Si–O–Si составляет 134°, а расстояние Si–O равно 0,167 нм внутри цепи и 0,159 нм для остальных двух атомов O. Минералы волластонит $[Ca_3Si_3O_9]$ и пектолит $[Ca_2NaHSi_3O_9]$ имеют период 3Т, харадаит $[Sr_2(VO)Si_4O_{12}]$ — 4Т, родонит $[CaMn_4Si_5O_{15}]$ — 5Т и т.д. [24, 44].

Дальнейшее усложнение структуры может состоять в соединении параллельных цепей в двойные цепи или ленты, при этом стехиометрия оп-

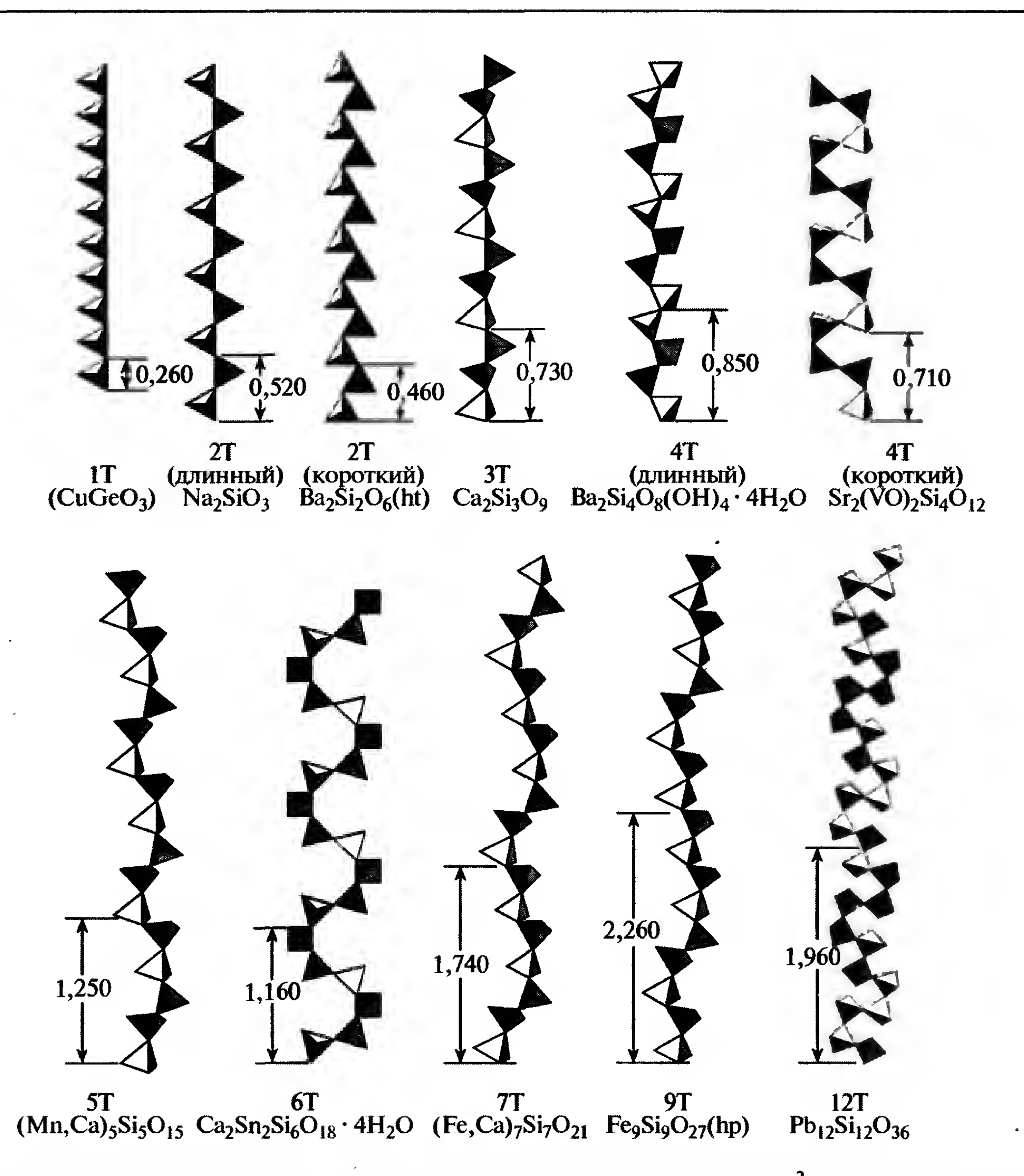


Рис. 9.6. Схематическое изображение и примеры различных цепочечных метасиликатов $\{SiO_3^{2-}\}_\infty$ с периодом повторяемости (в нм), соответствующим 1, 2,... , 7, 9 и 12 тетраэдрам (Т) (ht — высокотемпературная форма, hp — форма высокого давления)

ределяется повторяющимся фрагментом одинарной цепи (рис. 9.7). Наиболее распространены амфиболы, или асбесты, с двойными цепями $\{Si_4O_{11}^{6-}\}$, например тремолит $[Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2]$; его структура очень похожа на структуру диопсида (см. выше), но с удвоенным периодом вдоль оси *b*. Таким образом, волокнистая природа асбестов находит объяснение в их структуре (см. дополнение 9.4). Помимо этих хорошо изученных двойных цепей из тетраэдров $\{SiO_4\}$ известны примеры сложных цепей, состоящих из 3, 4 и даже 6 отдельных цепей. Они были найдены в нефрите (жаде) методом электронной микроскопии [50]. Такие структуры образуют мостик между пироксенами и амфиболами с одной стороны и слоистыми силикатами (см. следующий раздел) с другой.

Слоистые силикаты

Слоистые силикаты включают ряд наиболее известных и важных минералов, в том числе глины (каолинит (китайская глина), монтмориллонит (бентонит, валяльная глина) и вермикулит), слюды (мусковит, флогопит, биотит), а также хризотил (белый асбест), тальк, мыльный камень и пирофиллит. Физические и химические свойства этих минералов, благодаря которым они находят широкое применение в быту и на производстве уже в течение тысячелетий, можно напрямую связать с их кристаллической структурой. Простейшая структура слоистого силиката может быть построена или соединением параллельных метасиликатных цепей $\{Si_2O_6^{4-}\}$ (2T) (рис. 9.6) или конденсацией в

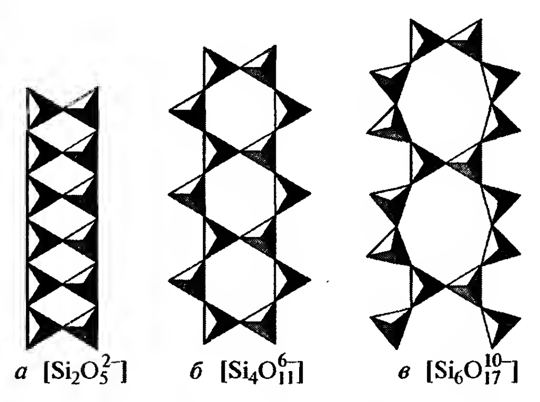


Рис. 9.7. Двойные цепи тетраэдров $\{SiO_4\}$: *а* — двойная цепь, основанная на структуре 1T-метасиликата, стехиометрия $\{Si_2O_5^{2-}\}$, найдена в алюмосиликате силлиманите $[Al(AlSiO_5)]$; *б* — цепь $\{Si_4O_{11}^{6-}\}$, основанная на 2T-метасиликате, встречается в амфиболах (см. текст); *в* — редкая двойная 3T-цепь $\{Si_6O_{17}^{10-}\}$, найденная в ксонотлите $[Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2]$. Известны и более сложные двойные 3T-, 4T- и 6T-цепи [44]

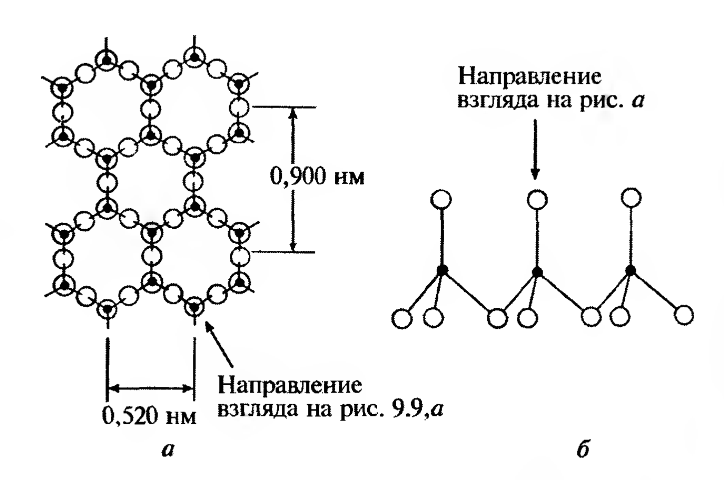


Рис. 9.8. Плоская сетка, образующаяся в результате двумерной конденсации колец из шести тетраэдров $\{SiO_4\}$, приводит к стехиометрии $\{Si_2O_5^{2-}\}$: *а* — вид вдоль направления связи Si–O; *б* — вид сбоку

слое фрагментов $\{Si_6O_{18}^{12-}\}$ (рис. 9.5), в результате чего образуется 6T-сетка состава $\{Si_2O_5^{2-}\}$, в которой каждый тетраэдр обобществляет 3 или 4 атома O (на рис. 9.8 представлены вид сверху и вид сбоку). В действительности такая структура с плоским расположением атомов встречается чрезвычайно редко. Однако родственные гофрированные 6T-сетки найдены в $M_2Si_2O_5$ (M = Li, Na, Ag, H) и в петалите ($LiAlSi_4O_{10}$, с. 75). Известны также более сложные сетки, содержащие не 6T-циклы, а 4T- и 8T-циклы, или равное число 4T-,6T- и 8T-циклов, или даже 4T-, 6T- и 12T-циклы [24, 44].

Посредством объединения четвертого (апикального) атома O у пары тетраэдров (рис. 9.9,*а*) можно построить двойной слой. При этом стехиометрия соответствует формуле SiO_2, так как каждый атом O связан с двумя атомами Si, однако если половину частиц Si^{IV} заменить на Al^{III}, то получается состав $\{Al_2Si_2O_8^{2-}\}$, как в $Ca_2Al_2Si_2O_8$ и $Ba_2Al_2Si_2O_8$ (рис. 9.9,*б*). Другой способ образования двойных слоев состоит в чередовании слоев гиббсита $Al(OH)_3$ или брусита $Mg(OH)_2$ со слоями из кремнийкислородных тетраэдров, поскольку структура этих минералов по межатомным расстояниям подобна силикатной сетке. Таким образом получается глинистый минерал каолинит $[Al_2(OH)_4Si_2O_5]$, структура которого показана на рис. 9.10,*а* и 9.11,*а*. (Минерал получил свое название в 1867 г. от «kaolin» — искаженного китайского *kauling*, т.е. высокая гора, — название холма в 300 милях к северу от Гонконга, где была найдена эта китайская глина.)

Повторение этого процесса и по другую сторону слоя из атомов Al и O приводит к структуре пирофиллита $[Al_2(OH)_2Si_4O_{10}]$ (рис. 9.10,*б*, *в*). Замещение в каолините $[Al_2(OH)_4Si_2O_5]$ двух Al^{III} на три Mg^{II} дает родственный серпентину минерал хризотил $[Mg_3(OH)_4Si_2O_5]$, а аналогичное замещение в пирофиллите ведет к тальку $[Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}]$. Группу гиббсита иногда называют диоктаэдрической, а группу брусита — триоктаэдрической по числу занятых октаэдрических позиций в «несиликатном» слое.

На рис. 9.11 дано альтернативное представление структур. Необходимо внимательно изучить и сопоставить разные изображения, поскольку чем дольше их рассматривать, тем они становятся нагляднее и понятнее. Следует подчеркнуть, что приведенные формулы отвечают идеальным предельным составам и что Al^{III} и Mg^{II} могут замещаться другими подходящими по размеру катионами. Кроме того усложнение стехиометрии может быть связано с частичной заменой Si^{IV} на Al^{III} в тетраэдрических позициях, при этом возникают заряженные слои. В промежутках между такими слоями могут располагаться катионы M^{I} и M^{II} (как в слюдах) или гидратированные катионы (как в монтмориллоните). Еще один способ сохранения зарядового баланса — чередование алюмосиликатных слоев и положительно заряженных слоев $(Mg,Al)(OH)_2$ (как в хлорите). Все перечисленные варианты схематически представлены на рис. 9.12 и 9.13 и подробнее обсуждаются в следующих разделах.

Промышленное значение глинистых минералов рассматривается в дополнении 9.5.

Если 1/4 Si^{IV} в пирофиллите и тальке заменить на Al^{III}, а возникающий отрицательный заряд

Дополнение 9.4. Производство и применение асбестов

Волокнистые силикатные минералы, известные под общим названием «асбесты» (от греческого ασβεστος — неугасимый, неразрушимый), использовались и в Европе, и на Дальнем Востоке в течение тысячелетий. В Древнем Риме фитили священных светильников весталок сплетали из асбеста, а Карл Великий поразил своих гостей-варваров, бросив праздничную скатерть в огонь, откуда извлек ее несгоревшей и более чистой. Применение асбеста особенно увеличилось за последние 100 лет, в настоящее время он входит в состав более 3000 различных материалов и изделий. Такое широкое использование обусловлено следующими характеристиками асбеста: высокой прочностью на разрыв, гибкостью, устойчивостью к нагреванию и открытому пламени, а также к действию кислот и оснований, хорошими теплоизоляционными свойствами и низкой стоимостью.

Асбесты относятся к двум большим группам породообразующих минералов — серпентинам и амфиболам. Хризотил, или белый асбест, $[Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4]$, — единственный представитель слоистых силикатов группы серпентина (с. 330), но он является самым распространенным видом асбеста и на его долю приходится 98% мировой добычи. В группу амфиболов входят голубой минерал крокидолит $[Na_2Fe_3^{II}Fe_2^{III}Si_8O_{22}(OH)_2]$ (< 1% мировой добычи) и серо-коричневый минерал антофиллит $[(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2]$ (< 1%). Годовая добыча в 1989 г. составила 4,3 млн т, максимум в 5 млн т был достигнут в 1979 г. [51]. Основные добывающие страны — Россия (55%), Канада (20%), ЮАР (4,7%) и Зимбабве, Китай, Италия, Бразилия (3–4% каждая).

Примерно 2/3 добываемого хризотила идет на производство асбестоцемента (содержит ~12,5% асбеста), из которого делают волнистые и плоские кровельные материалы, напорные трубы и многие другие износоупорные, устойчивые к атмосферным влияниям, долговечные изделия. Примерно 8% асбеста используют в производстве асбестовой бумаги и ~7% — в производстве виниловой плитки для пола. Асбест также входит в состав материалов для тормозных колодок, накладок сцепления и других фрикционных изделий. Длинноволокнистый хризотил (с длиной волокон > 20 мм) идет на изготовление несгораемых текстильных изделий и жаропрочного теплоизоляционного материала.

Продолжительное воздействие взвешенной в воздухе асбестовой пыли очень опасно, поэтому большую тревогу вызвало распространение асбестоза (доброкачественных образований в тканях легких) и карциномы легких среди рабочих асбестовой промышленности. К сожалению, эти болезни имеют длительный латентный период (обычно 20–30 лет). В настоящее время во многих странах приняты серьезные меры предосторожности и уровень заболеваемости заметно снижается. По общему (однако не единодушному) мнению преобладающий белый асбест (хризотил) не связан с заболеваемостью асбестозом и карциномой; по-видимому, основную (если не исключительную) роль играют голубой крокидолит и коричневый антофиллит. Развитие асбестоза зависит от длительности воздействия, поэтому лучшая мера предосторожности состоит в сокращении времени пребывания рабочих в асбестовой пыли в местах добычи и переработки минерала.

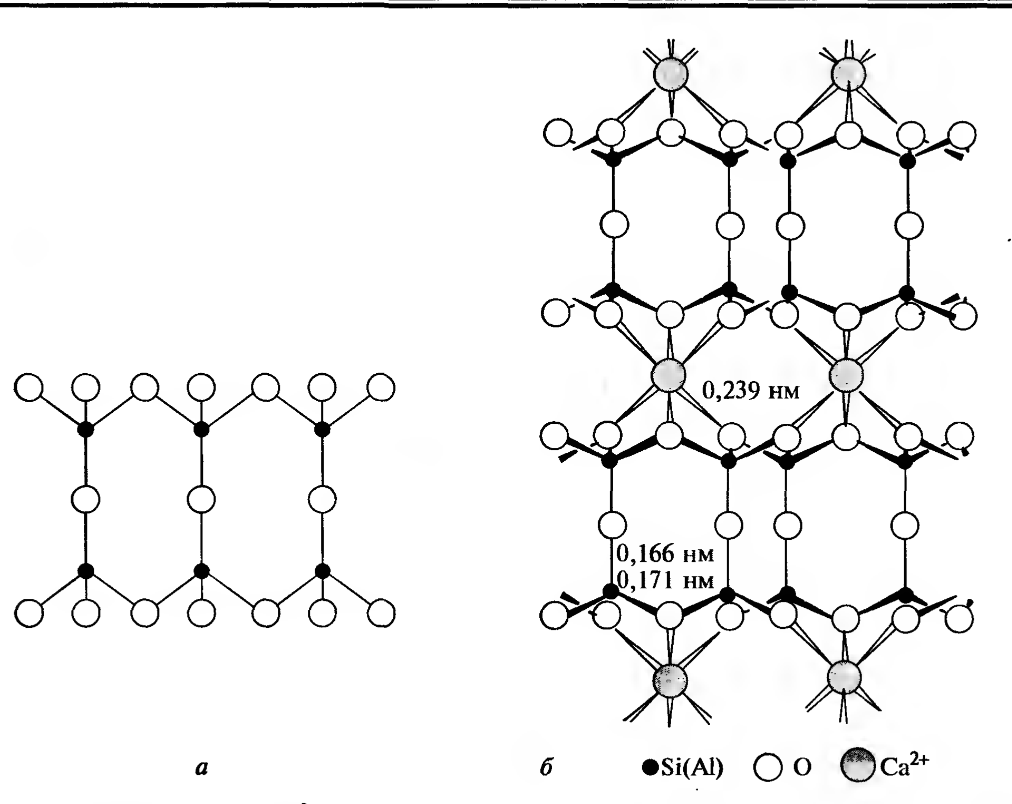
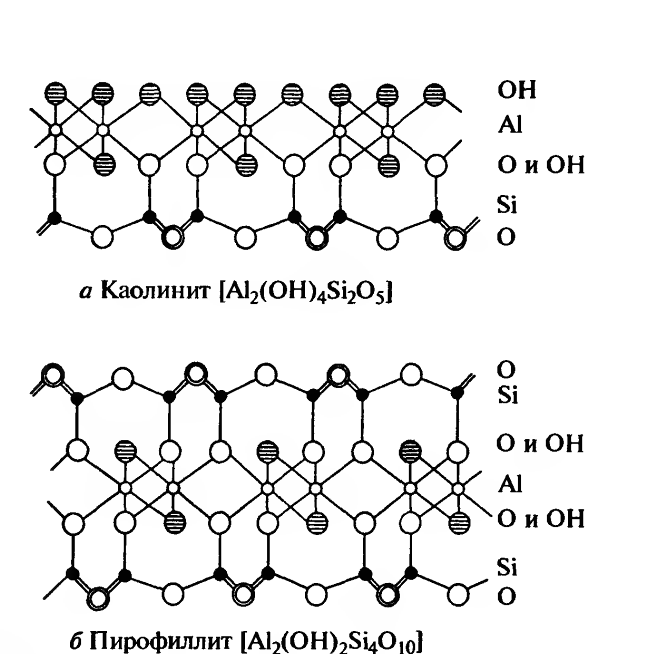


Рис. 9.9. Двойной слой с формулой $\{Al_2Si_2O_8^{2-}\}$ (вид сбоку), образованный объединением четвертого (апикального) атома O на рис. 9.8,*б*; позиции, отмеченные •, заняты поровну атомами Al и Si (*а*). Структура $Ca_2Al_2Si_2O_8$, возникающая при внедрении 6-координированных ионов Ca^{II} между двойными слоями, показанными на рис. *а* (*б*)



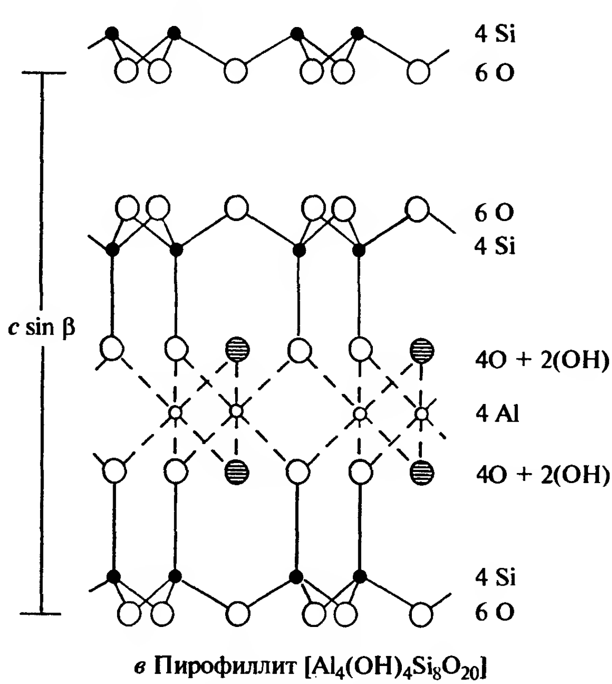


Рис. 9.10. Схематическое изображение структуры каолинита (вид сбоку), тетраэдры $\{SiO_3O\}$ (снизу) объединяют атомы O с $\{Al(OH)_2O\}$, образуя слой с общей формулой $[Al(OH)_4Si_2O_5]$. Двойные линии и двойные кружки в тетраэдрах обозначают связи к двум атомам O (1 спереди и 1 сзади) (*а*). Аналогичное изображение структуры пирофиллита, тетраэдры $\{SiO_3O\}$ расположены над и под слоем $\{Al(OH)O_2\}$, в результате образуется слой с общей формулой $[Al_2(OH)_2Si_4O_{10}]$ (*б*). Альтернативное представление пирофиллита, показывающее стехиометрию каждого слоя (*в*)

компенсировать ионами K^I, получается структура слюды:

$$\text{пирофиллит } [Al_2(OH)_2Si_4O_{10}] \longrightarrow [KAl_2(OH)_2(Si_3AlO_{10})] \text{ мусковит (белая слюда)}$$

$$\text{тальк } [Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}] \longrightarrow [KMg_3(OH)_2(Si_3AlO_{10})] \text{ флогопит}$$

Группы OH могут быть частично заменены на F, частичное замещение во флогопите Mg^{II} на Fe^{II} дает биотит (черную слюду) $[K(Mg,Fe^{II})_3(OH,F)_2 \cdot (Si_3AlO_{10})]$. Присутствие ионов K^I между слоями делает слюду заметно тверже, чем пирофиллит и тальк, однако слоистая структура слюды проявляется в скалывании параллельно слоям. При дальнейшем (вплоть до 1/2) замещении Si на Al зарядовый баланс может быть поддержан ионами Ca^{II} с более высоким зарядом, в результате получается хрупкая слюда маргарит $[CaAl_2(OH)_2(Si_2Al_2O_{10})]$, которая даже тверже мусковита.

Другая группа минералов (монтмориллониты) возникает, если не заменять Si^{IV} на Al^{III}, как во флогопите, а проводить частичное замещение Al^{III} в октаэдрических позициях на Mg^{II} (но не полностью, как в тальке). Частичный отрицательный заряд на формульную единицу компенсируется внедрением между слоями гидратированных ионов M^I или M^{II}. Такая структура обусловливает набухаемость, способность к катионному обмену и тиксотропные свойства этих минералов (см. дополнение 9.5). Формулу типичного натриевого монтмориллонита можно записать как $Na_{0,33}[Mg_{0,33}Al_{1,67}(OH)_2(Si_4O_{10})] \cdot nH_2O$, более общая формула — $M_x[(Mg,Al,Fe)_2(OH)_2(Si_4O_{10})] \cdot nH_2O$, где M = H, Na, K, 1/2Mg или 1/2Ca. Одновременное разновалентное замещение в октаэдрических и тетраэдрических позициях в тальке приводит к вермикулитам с типичной формулой

$$[Mg_{0,32}(H_2O)_{4,32}]^{0,64+} + [(Mg_{2,36}Al_{0,16}Fe^{III}_{0,48})(OH)_2(Si_{2,72}Al_{1,20}O_{10})]^{0,64-}$$

всего 3,00

При нагревании эти минералы в значительной степени дегидратируются, образуя червеобразные столбики (латинское *vermiculus* означает маленький червяк). Получающееся легкое пористое вещество используют как уплотняющий и изоляционный материал. Взаимосвязи между различными слоистыми силикатами (с идеальными формулами) суммированы в табл. 9.10 (с. 336).

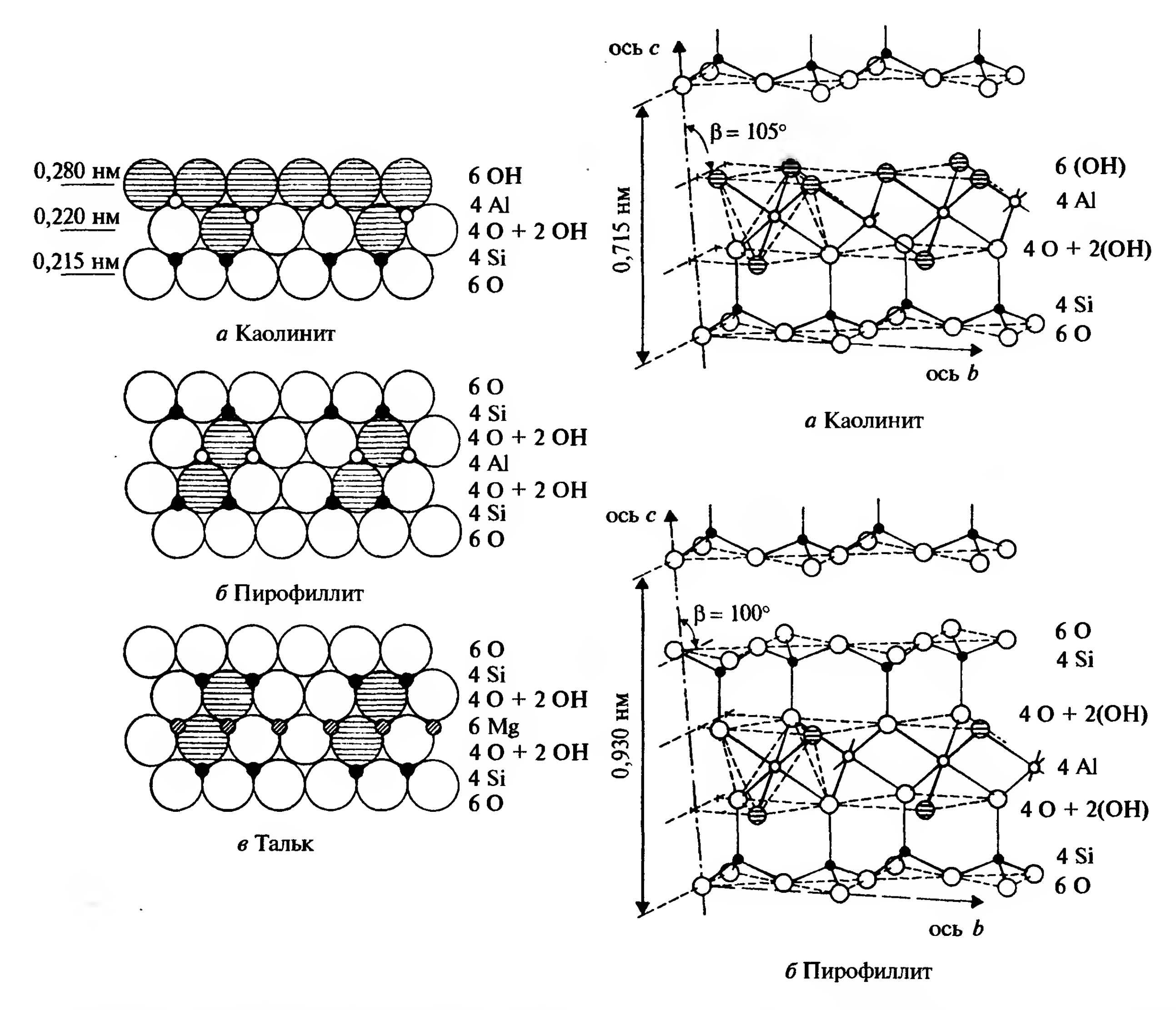


Рис. 9.11. Альтернативные представления слоистых структур: *а* — каолинит; *б* — пирофиллит; *в* — тальк. [Emeléus H.J., Anderson J.S., 1960; Mason B., Berry L.G., 1968]

Каркасные силикаты

Структурная сложность каркасных алюмосиликатов не позволяет детально рассмотреть их в данной книге, однако многие из них имеют огромное практическое значение. К этому типу относятся полевые шпаты (наиболее распространенные минералы, составляющие ~60% земной коры), цеолиты (находят широкое применение как молекулярные сита, осушители, ионообменники, мягчители воды) и ультрамарины, которые, как следует из их названия, часто имеют насыщенный синий цвет. Все они построены из тетраэдров SiO_4, в которых каждый атом O относится к двум тетраэдрам (как в разных формах SiO_2), однако до половины атомов Si заменено на Al, что требует введения дополнительных катионов для сохранения зарядового баланса.

Большинство полевых шпатов по химическому составу относятся к тройной системе $NaAlSi_3O_8$–$KAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$. Фазовая диаграмма системы и названия соответствующих минеральных фаз представлены на рис. 9.14. Особенно примечателен непрерывный ряд плагиоклазов, в которых Na^I (0,102 нм) в октаэдрических позициях замещается на Ca^{II} (0,100 нм), а зарядовый баланс поддерживается одновременным замещением Si^{IV} в тетраэдрических позициях на Al^{III}. Ион K^I (0,138 нм) слишком велик, чтобы заменить ион Ca^{II}, поэтому получается двухфазная система, хотя ортоклаз образует непрерывный ряд твердых растворов с бариевым полевым шпатом цельзианом $[BaAl_2Si_2O_8]$

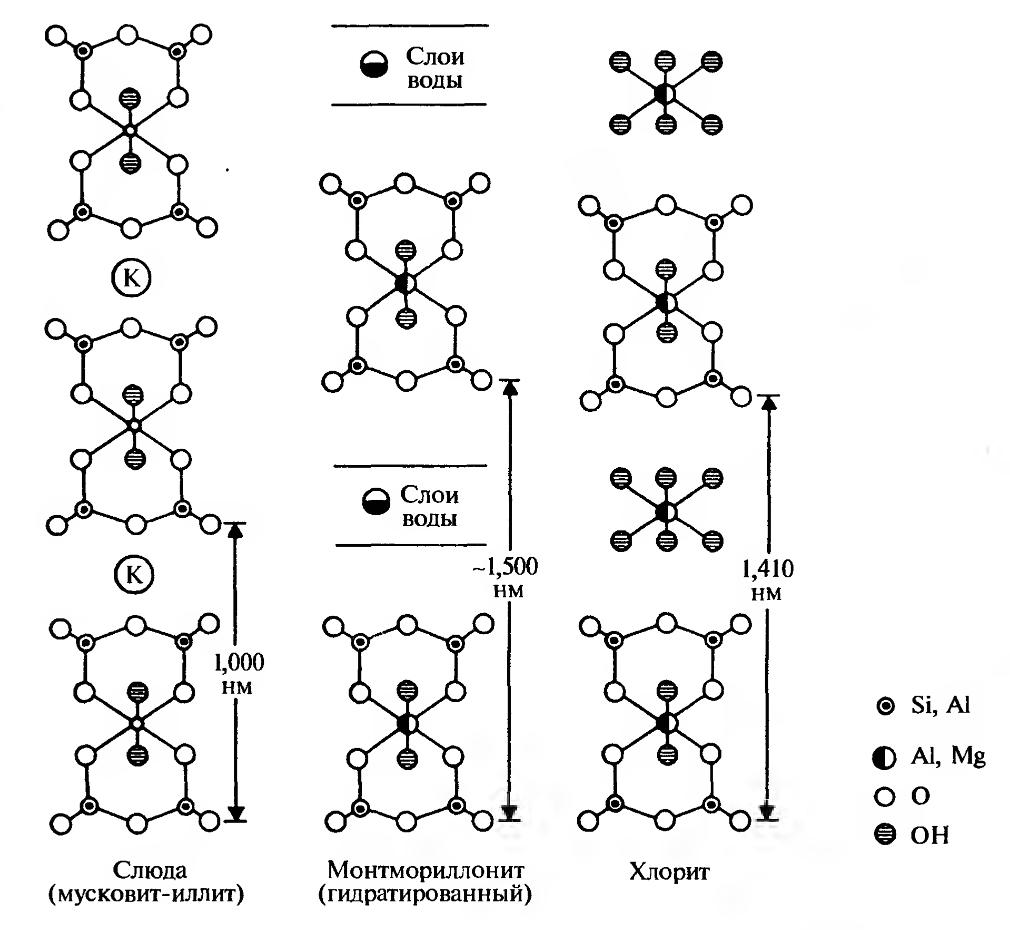


Рис. 9.12. Схематическое изображение структур слюды мусковита $[K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4]$, гидратированного монтмориллонита $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4] \cdot xH_2O$ и хлорита $[Mg_{10}Al_2(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_{16}]$ (см. текст)

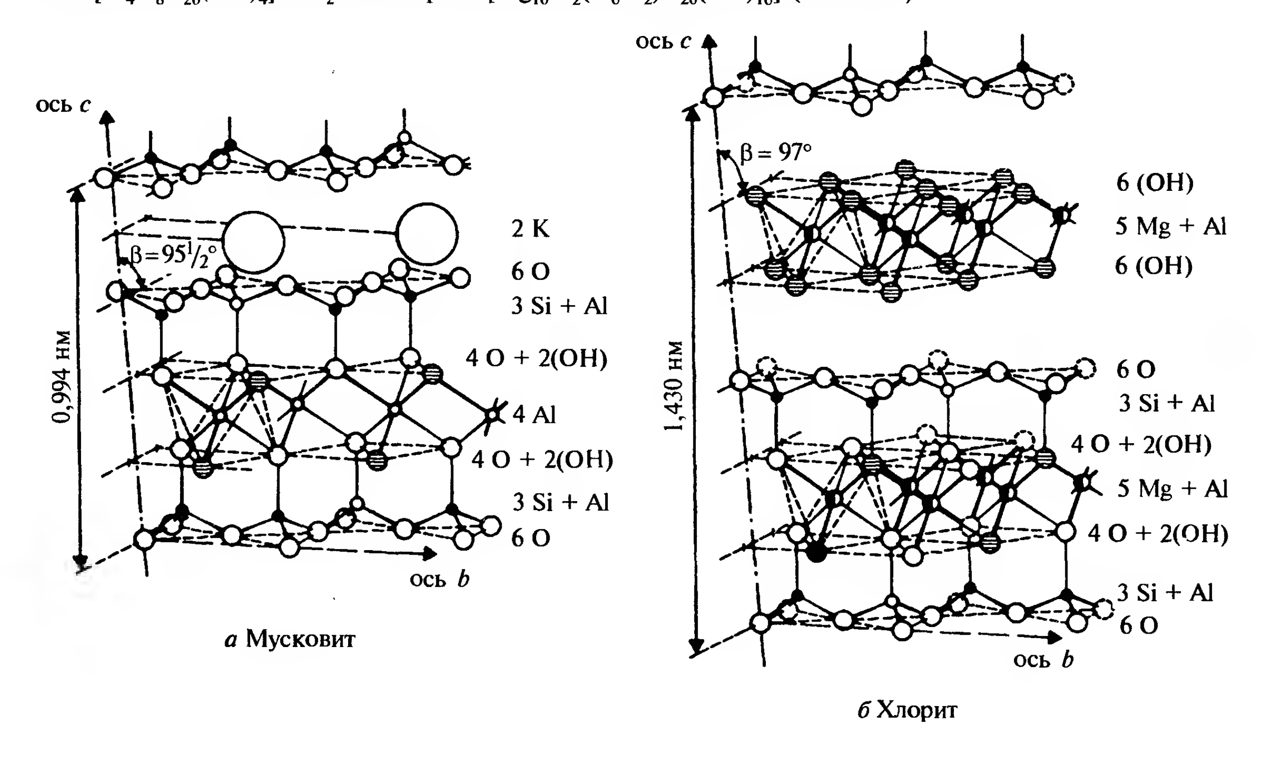


Рис. 9.13. Альтернативное представление структур мусковита и хлорита (Mason B., Berry L.G. [43])

Дополнение 9.5. Глинистые минералы и родственные алюмосиликаты [1, 52]

Глины представляют собой один из важнейших компонентов почвы, которой мы обязаны своим выживанием, и в то же время они служат сырьем для целого ряда древнейших и важнейших предметов, производимых руками человека: гончарных изделий, кирпича, изразцов и т.д. Глины образуются путем выветривания и разрушения вулканических пород и обычно существуют в виде очень мелких частичек. Так, каолинит образуется в виде гексагональных пластинок с ребром ~0,1–3 мкм при выветривании щелочного полевого шпата:

$$2[KAlSi_3O_8] + CO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{схема}]{\text{идеализированная}} [Al_2(OH)_4Si_2O_5] + 4SiO_2 + K_2CO_3$$

При смешивании с водой глина становится мягкой и пластичной, из нее можно формовать изделия; после высыхания при ~100 °С глина становится твердой и хрупкой. Дальнейшее нагревание приводит к удалению кристаллизационной воды (~500 °С) и окислению всех углеродистых компонентов и Fe^{II} (600–900 °С). Выше 950 °С начинает образовываться муллит ($Al_6Si_2O_{13}$) и стеклообразные фазы. Обычная глина добывается в огромных количествах (28 млн т в 1991 г. только в США) и используется в основном для производства кирпича (12 млн т), портландцемента (10 млн т) и бетона (2,4 млн т), а также в качестве наполнителя и аппретуры при производстве бумаги (3,7 млн т).

Особую ценность представляет собой каолин (китайская глина), состоящий в основном из каолинита, поскольку он почти не содержит примеси железа и потому бесцветный. Мировая добыча в 1991 г. составила 24,7 млн т (США 39%, Великобритания 13%, Колумбия, Корея и СССР примерно по 7%). В США более половины добываемого каолина используется в бумагоделательной промышленности, в 1991 г. лишь 130 тыс. т пошло на фарфор, фаянс и керамику, которые в настоящее время обычно делают из пластичной (комовой) глины — особенно тонкодисперсного высокопластичного материала, состоящего в основном из каолинита с добавками слюды и кварца. В США ежегодно перерабатывается около 800 тыс. т комовой глины при изготовлении посуды, керамической плитки для стен и пола, сантехнических изделий и электротехнического фарфора.

Сукновальная (валяльная) глина представляет собой монтмориллонит, в котором основным способным к обмену катионом является кальций. Монтмориллонит имеет большую сорбционную емкость (поверхностную и объемную) и высокую способность к ионному обмену, поэтому его можно превратить в натриевую форму (бентонит). Номенклатура строго не установлена, и в США волокнистый гидратированный магниевый алюмосиликат аттапульгит также называют валяльной глиной. Мировая добыча в 1991 г. составила 4 млн т (США 68%, Германия 19%, Великобритания 5%). Из добываемых в США 2,74 млн т две трети было использовано в производстве бытовых сорбентов для содержания домашних животных и ~1/8 часть для сорбции нефтепродуктов и смазочных веществ.

Бентонит (натриевый монтмориллонит) широко используется в виде бурового раствора, что связано с поразительными тиксотропными свойствами его водных суспензий. Так, замена в монтмориллоните Ca на Na значительно увеличивает его способность набухать в одном направлении за счет обратимого поглощения воды. При этом частички глины эффективно расщепляются, что приводит к разделению чешуек и образованию очень высокодисперсной суспензии. Пластинчатые частички (чешуйки) несут отрицательный заряд на плоской поверхности и положительный на ребрах, поэтому даже в суспензиях с низким содержанием твердой фазы частички ориентируются так (+ к –), что образуется студнеобразная масса, или гель. Однако при механическом воздействии слабые электрические связи разрушаются и суспензия становится жидкостью, вязкость которой падает с усилением воздействия. Это обратимое свойство называется тиксотропией, оно широко используется в различных областях инженерии, при бурении скважин и в производстве нерастекающихся красок. Благодаря своей пластичности бентонит используется в строительных растворах, замазках, клеях, формовочных смесях и для окатывания железной руды. Мировая добыча составила в 1991 г. 9,3 млн т (США 37%, СССР 26%, Греция 11%).

Слюды присутствуют как позднемагматические минералы в вулканических породах. Обычно это кристаллы с длиной ребер 1–5 мм, но в пегматитах (с. 111) встречаются значительно более крупные (и более ценные) кристаллы. Применение мусковита основано на его совершенной спайности по базальной плоскости, прочности, упругости, прозрачности, высоком качестве как электроизолятора, химической инертности и термической устойчивости до 500 °С. Флогопит (магниевая слюда) используется в меньшей степени за исключением тех случаев, когда необходима устойчивость до 850–1000 °С. Листовая слюда используется для смотровых окон в печах, как электроизоляционный материал (в конденсаторах, нагревательных элементах и т.п.) и в электровакуумных приборах. Молотая слюда применяется в качестве наполнителя резин и пластиков, как электротехнический изоляционный материал, в производстве блестящих красок и т.д. Мировая добыча слюды (без Китая) в 1974 г. составила ~240 тыс. т (США 53%, Индия 20%, СССР 17%).

Тальк в отличие от слюд содержит электрически нейтральные слои без промежуточных слоев катионов. Он ценен из-за своей мягкости, гладкости и свойств твердой смазки, а также белизны, химической инертности и слоистой структуры. Тальк в основном используется в производстве керамики, инсектицидов, красок и бумаги. Наиболее известное применение в косметике и парфюмерии покрывает только 3% от ежегодной мировой добычи, которая составляет ~5 млн т. Половина приходится на Японию и США, среди остальных крупных производителей Корея, бывший СССР, Франция и Китай. Тальк и его более плотная массивная форма мыльный камень, или стеатит, очень широко распространены по всему миру, их добыча ведется во многих странах как в открытых, так и в подземных выработках.

Таблица 9.10. Структуры слоистых силикатов (идеальные формы) [44]

Диоктаэдрические (слои типа гиббсита)	Триоктаэдрические (слои типа брусита)
Двухслойные структуры	
Каолинит, накрит, диккит $[Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})]$	Антигорит (листоватый серпентин) $[Mg_6(OH)_8(Si_4O_{10})]$
Галлуазит $[Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})]$	Хризотил (волокнистый серпентин) $[Mg_6(OH)_8(Si_4O_{10})]$
Трехслойные структуры	
Пирофиллит $[Al_2(OH)_2(Si_4O_{10})]$	Тальк $(Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})]$
Монтмориллонит $[Al_2(OH)_2(Si_4O_{10})\cdot xH_2O$ [а)]	Вермикуллит $[Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})]\cdot xH_2O$ [б)]
Мусковит (слюда) $[KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})]$	Флогопит (слюда) $[KMg_3(OH)_2(AlSi_3O_{10})]$
Маргарит (хрупкая слюда) $[CaAl_2(OH)_2(Al_2Si_2O_{10})]$	Клинтонит $[CaMg_3(OH)_2(Al_2Si_2O_{10})]$
	Хлорит $[Mg_5Al(OH)_8(AlSi_3O_{10})]$ [в)]

а) С частичным замещением октаэдрического Al на Mg и с адсорбированными катионами.
б) С частичным замещением октаэдрического Mg на Al и с адсорбированными катионами.
в) Эта структура представляет собой правильное чередование талькоподобных и бруситоподобных слоев.

(Ba^{II} 0,136 нм). Аналогично большинство щелочных полевых шпатов не гомогенны, а содержат отдельные фазы (одна обогащена калием, другая — натрием), если только кристаллизация не осуществлялась быстро из твердых растворов при высоких температурах (выше 600 °С). Полевые шпаты обладают немного сжатым алюмосиликатным каркасом, в котором присутствуют большие пустоты, в них размещаются ионы M^{I} или M^{II} с разным координационным окружением [43]. Меньшие по размеру катионы, которые обычны в цепочечных и слоистых силикатах (например, Li^{I}, Mg^{II}, Fe^{II}), не встречаются в полевых шпатах в качестве основных компонентов; возможно, причина в том, что они не соответствуют пустотам по размеру.

В процессах образования полевых шпатов важную роль играет давление. При достаточно больших давлениях Al стремится увеличить координационное число с 4 до 6 с соответствующим разрушением кристаллической решетки[5)]. Например:

$$\underset{\text{альбит (полевой шпат)}}{NaAl_tSi_3O_8} \xrightarrow{\text{давление}} \underset{\text{жадеит (пироксен)}}{NaAl_oSi_2O_6} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2}$$

$$\underset{\text{альбит}}{NaAl_tSi_3O_8} + \underset{\text{нефелин}}{NaAl_tSiO_4} \xrightarrow{\text{давление}} \underset{\text{жадеит}}{2NaAl_oSi_2O_6}$$

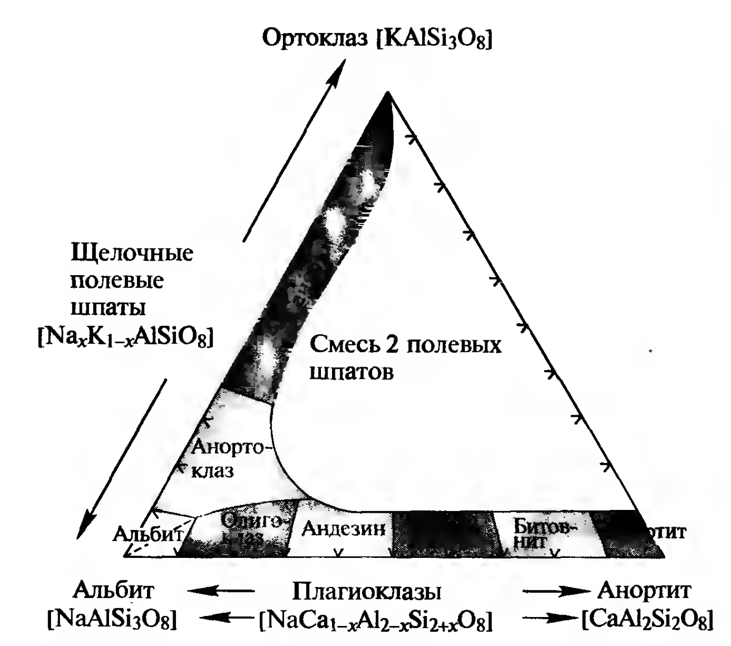


Рис. 9.14. Тройная фазовая диаграмма для полевых шпатов. Точное положение фазовых границ зависит от температуры

$$\underset{\text{анортит (полевой шпат)}}{3Ca(Al_t)_2Si_2O_8} \xrightarrow{\text{давление}} \underset{\text{гроссуляр (Са-гранат)}}{Ca_3(Al_o)_2(SiO_4)_3} + \underset{\text{кианит}}{2(Al_o)_2SiO_5} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2}$$

5) Разумеется, некоторые соединения с октаэдрически координированным Al устойчивы при нормальном давлении, например Al_2O_3, $Al(OH)_3$, шпинели типа $MgAl_2O_4$. Намного более высокое давление необходимо для превращения 4-координированного Si в 6-координированный (с. 323).

$$Ca(Al_t)_2Si_2O_8 + Ca_2(Al_t)_2SiO_7 + 3CaSiO_3$$
анортит гейленит волластонит

$$\xrightarrow{\text{давление}} 2Ca_3(Al_o)_2(SiO_4)_3$$
гроссуляр

Такие реакции, в результате которых исчезают полевые шпаты группы плагиоклаза, могут обусловливать существование поверхности Мохоровичича между земной корой и мантией: кора и мантия аналогичны по составу, однако верхние породы, образующие земную кору, входят в группу габбро (оливин, пироксен, плагиоклаз), в то время как глубже расположенные породы мантии включают гранаты (из эклогитовой фации), пироксен с высоким содержанием Al и кварц. Однако не все геохимики разделяют эту точку зрения.

В отличие от полевых шпатов для цеолитов характерен намного более открытый алюмосиликатный каркас. Это позволяет им включать в свою структуру нежестко связанные молекулы воды или другие небольшие молекулы. Название «цеолит» было придумано минералогом А. Кронстедтом в 1756 г. (от греческого ζειν — кипеть и λιθος — камень), потому что казалось, что минерал вскипает при нагревании в пламени паяльной горелки. Для структур цеолитов характерно присутствие туннелей или системы взаимосвязанных полостей; они могут соединяться в одном направлении, давая волокнистые кристаллы, или чаще в двух или трех направлениях, давая слоистые и трехмерные каркасные структуры соответственно. На рис. 9.15,*а* изображено строение полости, образованной из 24 тетраэдров $\{SiO_4\}$, а на рис. 9.15,*б* показано, как можно удобно представить ее в виде кубооктаэдра, образованного позициями атомов Si. Встречаются полости и в форме других полиэдров. Они объединяются в трех направлениях и образуют алюмосиликатный каркас. На рис. 9.15,*в* показана типичная структура синтетического цеолита «Linde A», который имеет формулу $[Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48})] \cdot 27H_2O$ [53]. Другое строение полостей найдено в цеолитах фожазит (идеализированная формула $[NaCa_{0,5}(Al_2Si_5O_{14})] \cdot 10H_2O$) и шабазит $[Ca(Al_2Si_4)O_{12}] \cdot 6H_2O$. Данная область в настоящее время вызывает огромный интерес, поскольку открываются перспективы синтеза структур с заранее заданными размерами полостей, туннелей и пор на атомном уровне [54]. С помощью соответствующих устройств такие молекулярные сита можно использовать для селективного удаления молекул воды или других малых молекул, для разделения нормальных и разветвленных парафинов, для получения высокодисперсных металлических катализаторов и для проведения специфических химических реакций, зависящих от геометрических размеров реагентов [55]. В промышленности цеолиты получают кристаллизацией водных гелей смешанных щелочных силикатов и алюминатов при 60–100 °С. Цеолит А широко используется как основа моющих средств вместо триполифосфата натрия (с. 491).

Последняя группа каркасных алюмосиликатов — ультрамарины, в которых атомы Al и Si чередуются в вершинах полиэдров, показанных на рис. 9.15,*а*, *б*; кроме того, они содержат в значительной концентрации анионы типа Cl^-, SO_4^{2-}, S_2^{2-}. Обычно эти минералы безводны, как полевые шпаты, в отличие от более открытых цеолитов. Примерами могут служить содалит $[Na_8Cl_2(Al_6Si_6O_{24})]$, нозелит (нозеан) $[Na_8(SO_4)(Al_6Si_6O_{24})]$ и ультрамарин $[Na_8(S_2)(Al_6Si_6O_{24})]$. Содалит бесцветен, если дополнительные анионы включают только Cl^-, частичное замещение Cl^- на S_2^{2-} ведет к ярко-синему

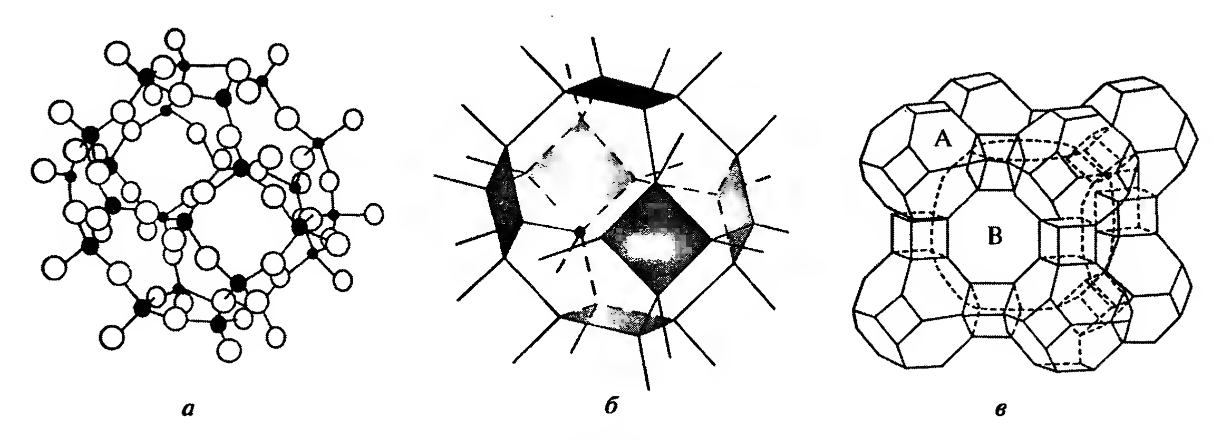


Рис. 9.15. 24 тетраэдра $\{SiO_4\}$, сочлененных вершинами, образуют каркас полости в форме усеченного кубооктаэдра (*а*); традиционное изображение полиэдра с рис. *а* (*б*); пространственное расположение полиэдров А, образующее большую по размеру полость В (*в*)

минералу ляпис-лазури. Дальнейшее замещение дает ультрамарин, который в настоящее время получают синтетически как синий краситель для масляных красок и фарфора, а также как добавку для подсинивания (для удаления желтых пятен на ткани, в производстве бумаги и т.д.)[6]. Цвет обусловлен присутствием сульфидных радикал-анионов S_2^- и S_3^- и меняется от зеленого к синему при увеличении отношения S_3^-/S_2^-; в красном ультрамарине могут преобладать нейтральные молекулы S_4, но S_3^- и S_2^- также присутствуют [56].

9.3.6. Другие неорганические соединения кремния

В этом разделе кратко рассматриваются соединения, где Si связан с элементами, отличными от водорода, галогенов или кислорода, в частности соединения кремния с серой, азотом или фосфором. Кремний горит в парах серы при 100 °C с образованием SiS_2, который может сублимироваться в токе N_2 и давать длинные белые гибкие, асбестоподобные волокна (т. пл. 1090 °C, температура сублимации 1250 °C). Структура SiS_2 образована бесконечными цепями из сочлененных по ребрам тетраэдров (как в W-кремнии, с. 324), при высоких температуре и давлении она переходит в кристобалитоподобную модификацию (с тетраэдрами, сочлененными через вершины). Однако такой структурной сложности, какая характерна для SiO_2, SiS_2 не демонстрирует. Дисульфид кремния быстро гидролизуется до SiO_2 и H_2S и взаимодействует с жидким аммиаком с образованием имида (реакция протекает до конца):

$$SiS_2 + 4NH_3 \longrightarrow Si(NH)_2 + 2NH_4SH$$

Сульфиды Na, Mg, Al и Fe превращают SiS_2 в тиосиликаты металлов, а этанол дает «этилсиликат» $Si(OEt)_4$ и H_2S[7]. Летучие тиогалогениды были получены по реакции SiX_4 с H_2S при температуре красного каления; например, из $SiCl_4$ получаются $S(SiCl_3)_2$, циклический $Cl_2Si(\mu\text{-}S)_2SiCl_2$ и кристаллический $(SiSCl_2)_4$. Первое тиоцианатное производное кремния $RMe_2Si{-}SCN$, где R = $-C(SiMe_3)_2\{SiMe_2(OMe)\}$, было получено из соответствующего хлорида действием AgSCN; тиоцианат легче вступает в реакции сольволиза, чем его изотиоцианатный изомер $RMe_2Si{-}NCS$ [57].

Группировка Si=S была получена по реакции между твердым кремнием и H_2S при 1200 °C, при этом образуются мономерные молекулы SiS; эта «высокотемпературная» молекула может взаимодействовать с Cl_2 или HCl в аргоновой матрице с образованием мономерных молекул $S{=}SiCl_2$ и S=SiHCl [58]. Синтез устойчивых органосилантионов RR′Si=S был осуществлен благодаря дополнительному стабилизирующему влиянию внутримолекулярной координации через аминную группу; например, $[(\alpha\text{-нафтил})(8\text{-}Me_2\overline{NCH_2C_{10}H_8)Si}{=}S]$ был получен нагреванием соответствующего силана $RR'SiH_2$ с S_8; длина связи Si=S равна 0,2013 нм, что заметно меньше, чем длина обычной одинарной связи Si–S (0,216 нм) [59].

Из нитридов кремния наиболее интересен Si_3N_4; его получают или прямым взаимодействием простых веществ при температуре выше 1300 °C, или (более экономично) нагреванием SiO_2 и кокса в потоке смеси N_2 и H_2 при 1500 °C. Данное соединение особенно ценно для инженерии, так как чрезвычайно инертно и сохраняет свою прочность, форму и устойчивость к коррозии и износу даже при температуре выше 1000 °C [60]. Высокие твердость (9 по шкале Мооса), температура диссоциации (1900 °C при 1 атм) и плотность (3,185 г · см$^{-3}$) обусловлены компактной структурой, похожей на структуру фенакита ($Be_2Si_2O_4$, с. 327). Si_3N_4 — изолятор с удельным сопротивлением ~6,6 · 10^{10} Ом · см при комнатной температуре. Другой огнеупорный материал — Si_2N_2O, образующийся при нагревании смеси Si и

[6] Согласно Г. Реми, искусственное получение ультрамарина впервые было предложено И. Гёте в «Итальянском путешествии» (1786–1788 гг.), а осуществлено впервые Л. Гмелином в 1828 г. В последующие годы было предпринято его фабричное производство на мейссенских фарфоровых заводах. Он может быть получен прокаливанием каолина и серы с карбонатом натрия; с помощью различной обработки можно получать зеленый, красный, фиолетовый, а также глубокий синий цвета, которые напоминают интенсивно окрашенные частицы, получаемые в неводных растворах серы, селена и теллура (т. 2, с. 21, 111).

[7] $Si(OEt)_4$ — важный промышленный химикат, получаемый в количестве тысяч тонн действием EtOH на $SiCl_4$ (т. пл. –77 °C, т. кип. 168,5 °C, d_{20} = 0,9346 г · см$^{-3}$. Его использование основано на контролируемом гидролизе для производства кремнезема в виде связующего вещества или пленки. Он также служит источником SiO_2 без примесей металлов для использования в люминофорах флуоресцентных ламп и кинескопов. В частично гидролизованной форме он находит применение в качестве растворителя для красок, защитного покрытия для пористого камня и растворителя для цинксодержащего гальванического покрытия, устойчивого к коррозии. Известны и многие другие ортоэфиры $Si(OR)_4$, но они не имеют практического применения.

SiO_2 до 1450 °C в потоке аргона, содержащем 5% N_2. Его структура содержит гофрированные гексагональные сетки из чередующихся атомов Si и N, причем каждая сетка связана с соседними посредством нелинейных мостиков Si–O–Si. Таким образом, КЧ атомов Si равно 4, а КЧ атомов N — 3.

Летучие силиламины легко получить взаимодействием соответствующего галогенида с NH_3, RNH_2 или R_2NH в газовой фазе или в диэтиловом эфире (Et_2O), например:

$$3SiH_3Cl + 4NH_3 \longrightarrow N(SiH_3)_3 + 3NH_4Cl$$

$$SiH_3Br + 2Me_2NH \longrightarrow SiH_3NMe_2 + Me_2NH_2Br$$

$$4SiH_3I + 5N_2H_4 \longrightarrow (SiH_3)_2NN(SiH_3)_2 + 4N_2H_5I$$

Для получения замещенных по кремнию производных могут потребоваться реагенты, содержащие литий или натрий, например:

$$Me_3SiCl + NaN(SiMe_3)_2 \longrightarrow N(SiMe_3) + NaCl$$

$$Ph_3SiLi + R_2NH \longrightarrow Ph_3SiNR_2 + LiH$$

Такие соединения всегда содержат третичный атом N; устойчивые при комнатной температуре соединения, включающие фрагмент SiH–NH, неизвестны. В то же время синтезировано множество представителей ряда аналогичных циклических и полимерных структур, в том числе [*цикло*-$\{Me_2SiN(SiMe_3)\}_2$] и [*цикло*-$(Me_2SiNH)_4$]. Представляет интерес стереохимия атома N, чье координационное окружение часто имеет плоскую или приблизительно плоскую геометрию [61]. Так, плоскую геометрию атома N в $N(SiH_3)_3$ объясняют p_π–d_π-взаимодействием между свободной электронной парой атома N и вакантными d_π-орбиталями атомов Si, что схематически показано на рис. 9.16. В соответствии с этим трисилиламины являются значительно более слабыми лигандами, чем аналогичные третичные амины, а замещение одной или двух групп SiH_3 на CH_3 вновь увеличивает донорную силу молекул; например, $N(SiH_3)_3$ не образует аддукт с BH_3 даже при низких температурах; $MeN(SiH_3)_2$ образует аддукт 1 : 1 при –80 °C, но при нагревании аддукт разрушается; $Me_2N(SiH_3)$ дает подобный аддукт, который при комнатной температуре превращается в Me_2NBH_2 и SiH_4 (ср. с устойчивостью Me_3NBH_3, с. 162). Линейную структуру молекул H_3SiNCO и H_3SiNCS также объясняют p_π–d_π-взаимодействием атомов N и Si ($N \rightleftharpoons Si$).

Соединения с двойной связью Si=N были синтезированы лишь недавно. Первый устойчивый

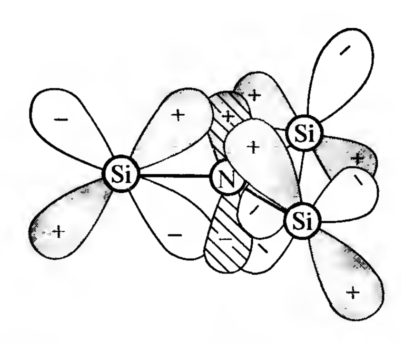


Рис. 9.16. Соответствие по симметрии p_π-орбиталей атома N и d_π-орбиталей трех атомов Si в плоском фрагменте $\{NSi_3\}$ (например, $N(SiH_3)_3$)

силанимин $Bu^t_2Si{=}N{-}SiBu^t_3$ был получен в 1986 г., соединение представляет собой бледно-желтые кристаллы, которые плавятся с разложением при 85 °C [62]; характерные особенности в строении молекулы, а именно: короткое расстояние Si=N (0,1568 нм по сравнению с 0,1695 нм для Si–N) и почти линейная координация атома N (177,8 °C) — позволяют предположить частичную делокализацию электронов, подобную описанной выше. Соединение было получено по реакции азидосилана $Bu^t_2SiCl(N_3)$ с $NaSiBu^t_3$ в дибутиловом эфире (Bu_2O) при –78 °C. Родственное соединение $Pr^i_2Si{=}NR$ ($R = 2,4,6\text{-}Bu^t_3C_6H_2^-$) образует устойчивые оранжевые кристаллы с температурой плавления 98 °C [63].

В последнее время начали также появляться необычные соединения, содержащие Si и P. Например, производное тетрасилагексафосфаадамантана [$(Pr^iSi)_4(PH)_6$] (**1**) было получено взаимодействием Pr^iSiCl_3 с $Li[Al(PH_2)_4]$ [64]. Кроме того реакция белого фосфора P_4 с тетрамезитилдисиленом $Mes_2Si{=}SiMes_2$ в толуоле при 40 °C дает $(Mes_2Si)_2P_2$ с выходом 87%; молекула этого бициклического соединения желтого цвета имеет строение «бабочки», причем атомы P сохраняют донорные свойства и могут участвовать в образовании таких аддуктов, как бис-$W(CO)_5$-комплекс (**2**) (P–P 0,2342 нм; Si–P 0,2244, 0,2267 нм; P–W 0,2560 нм; Si···Si 0,3244 нм; угол Si–P–Si 91,9°) [65]. Силафосфанам с высоким содержанием фосфора посвящен обзор [66]. Известны и силафосфены RR′Si=PAr [67].

R, Si, HP, PH, PH, RSi, H, P, SiR, Si, R, P, H, HP

(1)

$W(CO)_5$, $W(CO)_5$, P, P, Mes_2Si, $SiMes_2$

(2)

9.3.7. Кремнийорганические соединения и полимеры на их основе (силиконы)

В настоящее время известно свыше 100 тысяч кремнийорганических соединений. Среди них силиконовые смазки, каучуки и смолы, которые стали важнейшими продуктами промышленного производства. Многие кремнийорганические соединения демонстрируют значительную термическую устойчивость и химическую инертность. Например, $SiPh_4$ можно перегонять на воздухе (т. кип. 428 °C); аналогичным образом ведут себя Ph_3SiCl (т. кип. 378 °C) и Ph_2SiCl_2 (т. кип. 305 °C). Свойства этих и многочисленных подобных соединений отражают прочность связи Si–C, которая сравнима с прочностью связи C–C (с. 319). Еще один пример — соединение SiC, напоминающее алмаз (с. 316). Способность кремния к катенации и образованию кратных связей также напоминает химию углерода, однако у кремния эти свойства выражены слабее, поэтому большинство работ в данной области выполнены относительно недавно (см. с. 319 и далее). Так, хотя в 1901 г. Ф. Киппинг предложил термин «силикон» для соединения Ph_2SiO, чтобы подчеркнуть сходство с формулой кетона бензофенона Ph_2CO, однако он указывал, что по химическим свойствам вещества не похожи и Ph_2SiO является полимером [68]. В настоящее время признано, что высокая термическая и химическая устойчивость силиконов обусловлена прочностью как связей Si–C, так и мостиков Si–O–Si. По химии кремнийорганических соединений написано много обзоров (см., например, [1, 2, 69–74]), поэтому в данной книге затронуты только некоторые особо интересные и практически значимые их особенности. Интересный класс кремнийорганических соединений представляют карбосиланы — соединения со скелетом из чередующихся атомов C и Si [75]. По строению они подразделяются на цепочечные, циклические и полициклические соединения; многие из них могут быть получены в количестве нескольких граммов и более посредством контролируемого термолиза или стандартных методов металлоорганического синтеза.

Неустойчивые интермедиаты (переходные состояния), содержащие связи Si=C, были известны с 1966 г. Их генерирование достигалось термическим, фотохимическим или даже химическим путем. Спустя десятилетие соединение $Me_2Si{=}CHMe$ было изолировано в низкотемпературной матрице [76], однако, несмотря на согласованные и хорошо спланированные исследования в течение многих лет, устойчивый силаэтен удалось синтезировать лишь в 1981 г. [77]. А. Брук с соавторами получил 2-адамантил-2-триметилсилокси-1,1-бис(триметилсилил)-1-силаэтен в виде очень слабо окрашенных желтых игольчатых кристаллов с точкой плавления 92 °C:

$$(Me_3Si)_3SiC(O)(C_{10}H_{15}) \xrightleftharpoons{\text{эфир}, h\nu} (Me_3Si)_2Si{=}C(OSiMe_3)(\text{адамантил})$$

Твердый силаэтен был устойчив при комнатной температуре в отсутствие воздуха и других реагентов, но в растворе он медленно превращался (в течение нескольких дней) в изомерный ацилсилан, который служил исходным веществом в синтезе. Строение силаэтена было подтверждено рентгеноструктурным анализом, были обнаружены короткая связь >Si=C< (0,1764 нм по сравнению с 0,187–0,191 нм для одинарной связи Si–C) и почти плоское расположение атомов заместителей, причем две плоскости слегка повернуты относительно друг друга (14,6°). Для повышения устойчивости силаэтенов использовали объемные заместители, но это условие не обязательное, по крайней мере в отношении атома Si, поскольку $Me_2Si{=}C(SiMe_3)(SiMeBu^t_2)$, получаемый в виде бесцветных кристаллов, устойчив при комнатной температуре (расстояние >Si=C< 0,1702 нм, Si–C 0,1890 нм, фрагмент $C_2Si{=}CSi_2$ плоский) [78]. Следует также вспомнить родственные гетероциклические соединения силабензол C_5SiH_6 [15] и силатолуол C_5H_5SiMe [16], молекулы которых имеют плоское строение.

Дисилаэтены, содержащие фрагмент >Si=Si<, могут быть выделены в виде термически устойчивых желтых или оранжевых кристаллов при условии, что заместители достаточно велики, чтобы предотвратить полимеризацию (например, мезитил, *трет*-бутил и т.д.) [79]. Первое из таких соединений — Si_2Mes_4 — удалось выделить в 1981 г. в результате фотолиза трисилана $SiMes_2(SiMe_3)_2$ [80]; это были оранжевые кристаллы с температурой плавления 176 °C. Расстояние Si=Si в нескольких таких соединениях составляет 0,214–0,216 нм, что на ~10% меньше, чем длина обычной одинарной связи Si–Si. Дисилаэтены химически очень реакционноспособны. Галогены и галогеноводороды дают продукты 1,2-присоединения, например $Mes_2Si(Cl)Si(Cl)Mes_2$, в то время как альдегиды и кетоны вступают в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с образованием 1,2,3-оксадисиленанов (1-окса-2,3-дисилациклобутанов) $\overline{OSi(Mes)_2Si(Mes)_2C}HR$. Контролируемое окисле-

ние приводит к 1,2-диоксетану $\overline{OSiR_2SiR_2O}$ в качестве основного продукта (80%) и 1,3-циклодисилоксану $\overline{OSiR_2OSiR_2}$ в качестве минорного продукта. Множество других новых гетероциклов было синтезировано с помощью контролируемых реакций дисилаэтенов с халькогенами, N_2O, P_4 и органическими нитро-, нитрозо-, азо- и азидосоединениями [81]. Комплексы переходных металлов могут давать η^2-аддукты с дисилаэтенами, например $[Pt(PR_3)_2(\eta^2\text{-}Si_2Mes_4)]$ [79, 82].

Еще одна область, вызывающая интерес исследователей, — синтез устойчивых производных гомоциклических полисиланов [83]. Примерами могут служить *цикло*-$(SiMe_2)_7$ [84], (*цикло*-Si_5Me_9)-$(SiMe_2)_n$-(*цикло*-Si_5Me_9) с $n = 2$–5 [85] и ряд новых полностью метилированных полициклических силанов, таких, как бесцветные кристаллические соединения бицикло[3.2.1]-Si_8Me_{14} (т. пл. 245 °C), бицикло[3.3.1]-Si_9Me_{16} (т. пл. ≥330 °C) и бицикло[4.4.0]-$Si_{10}Me_{18}$ (т. пл. 165 °C) [86]. Синтезированы также аналоги кубана и тетраэдрана. Так, посредством конденсации $Br_2RSiSiRBr_2$ или даже $RSiBr_3$ с натрием в толуоле при 90 °C в одну стадию с выходом 72% образуется кубан $(SiR)_8$ ($R = SiMe_2Bu^t$) в виде ярко-желтых чувствительных к воздуху кристаллов, устойчивых по крайней мере до 400 °C [87]. Синтез молекулярного тетрасилатетраэдрана был в конце концов осуществлен следующим остроумным способом ($R = SiBu^t_3$) [88]:

$$2SiH_2Cl_2 \xrightarrow{2NaR} 2RSiH_2Cl \xrightarrow{2Na} RSiH_2SiH_2R \longrightarrow RSiBr_2SiBr_2R$$

$$2RSiBr_2SiBr_2R + 4NaR \longrightarrow Si_4R_4 + 4RBr + 4NaBr$$

$Si_4(SiBu^t_3)_4$ образует кристаллы интенсивно-оранжевого цвета, они устойчивы к нагреванию, свету, воде и воздуху и не плавятся до 350 °C. Длины связей Si–Si в *клозо*-кластере Si_4 равны 0,232–0,234 нм, а внешние связи Si–Si немного длиннее — 0,235–0,237 нм (ср. с расстоянием Si–Si 0,23517 нм в кристаллическом кремнии). Можно также сравнить эту молекулу с *клозо*-анионом Si_4^{4-}, который присутствует в некоторых силицидах металлов (с. 318) и изоэлектронен молекуле P_4.

Существует три общих способа формирования связей Si–C. Наиболее удобным лабораторным методом для синтеза небольших количеств вещества служит реакция $SiCl_4$ с литийорганическим, магнийорганическим (реактив Гриньяра) или алюминийорганическим соединением. Другой привлекательный путь — гидросилилирование алкенов, т.е. каталитическое присоединение связи Si–H по двойной связи C=C; этот метод широко применим за исключением синтеза особенно важных метил- и фенилсиланов. В промышленности органосиланы получают прямой реакцией RX или ArX с жидкой подложкой из Si в присутствии ~10 вес.% металлической меди в качестве катализатора (ср. с прямым получением металлоорганических соединений Ge, Sn и Pb, с. 371). Метод был запатентован Е. Роховом в 1945 г. и обеспечил коммерческую основу современного производства силиконов [2, 69, 72].

$$2MeCl + Si \xrightarrow[\sim 300\,°C]{\text{порошок Cu}} Me_2SiCl_2 \text{ (выход 70\%)}$$

Побочные продукты включают $MeSiCl_3$ (12%), Me_3SiCl (5%), а также по 1–2% $SiCl_4$, $SiMe_4$, $MeSiHCl_2$ и т.д. Относительные выходы можно легко изменить, варьируя условия проведения реакции или добавляя HCl (который увеличивает выход $MeSiHCl_2$ и резко снижает выход Me_2SiCl_2). Реакция в целом экзотермическая, и тепло следует отводить от подложки. Для получения чистых индивидуальных продуктов необходимо тщательное фракционирование, поскольку температуры кипения этих соединений очень близки: Me_3SiCl 57,7 °C, Me_2SiCl_2 69,6 °C, $MeSiCl_3$ 66,4 °C. Смесь этилхлорсиланов или фенилхлорсиланов (или аналогичных бромпроизводных) можно получить таким же путем. Все подобные соединения являются подвижными летучими жидкостями (кроме Ph_3SiCl с т. пл. 89 °C и т. кип. 378 °C).

Многочисленные производные органосиланов получают по стандартным методикам органического синтеза [2, 69–75]. Органосиланы более реакционноспособны, чем их углеродные аналоги, особенно по отношению к гидролизу, аммонолизу и алкоголизу. При этом обычно происходит дальнейшая конденсация в циклические олигомеры или линейные полимеры, например:

$$Ph_2SiCl_2 \xrightarrow{H_2O} Ph_2Si(OH)_2 \text{ белые кристаллы, т. пл. } \sim 132\,°C \text{ (с разлож.)}$$

$$\xrightarrow{>100\,°C} {}^1/_n(Ph_2SiO)_n + H_2O$$

$n = 3$(*цикло*), 4(*цикло*) или ∞

$$Me_2SiCl_2 \xrightarrow{NH_3,\,-35\,°C} \underset{\text{не выделен}}{\{Me_2Si(NH_2)_2\}} \longrightarrow [\textit{цикло}\text{-}(Me_2SiNH)_3] + [\textit{цикло}\text{-}(Me_2SiNH)_4]$$

По экономическим и технологическим соображениям промышленное производство таких поли-

меров почти полностью ограничено метильными производными (в меньшей степени получают фенильные производные), поэтому наиболее подробно изучен гидролиз различных метилхлорсиланов. Гидролиз Me_3SiCl дает триметилсиланол — летучую жидкость с температурой кипения 99 °C; это соединение обладает значительно большей кислотностью, чем его аналог Bu^tOH, и может быть превращено в натриевую соль действием водного раствора NaOH (12 M). Реакция конденсации приводит к гексаметилдисилоксану, который имеет очень близкую температуру кипения (100,8 °C):

$$2Me_3SiCl \xrightarrow[(-2HCl)]{+H_2O} 2Me_3SiOH \xrightarrow{-H_2O} [O(SiMe_3)_2]$$

Гидролиз Me_2SiCl_2 обычно дает полимеры, однако при тщательном контролировании условий можно получить циклический диметилсилоксан $[(Me_2SiO)_n]$ ($n = 3, 4, 5, 6$). Линейные силоксаны также синтезировали гидролизом Me_2SiCl_2 в присутствии различных количеств Me_3SiCl в качестве «прерывателя» цепи, т.е. $[Me_3SiO(Me_2SiO)_xSiMe_3]$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$ и т.д.). Связывание цепочек между собой достигается гидролизом и конденсацией в присутствии $MeSiCl_3$, поскольку он образует третью связь Si–O в дополнение к двум, необходимым для полимеризации:

$$Me_3SiCl \xrightarrow{H_2O} Me_3Si\text{–}O\text{–} \text{ (концевая группа)}$$

$$Me_2SiCl_2 \xrightarrow{H_2O} \text{–}O\text{–}SiMe_2\text{–}O\text{–} \text{ (группа, образующая цепь)}$$

$$MeSiCl_3 \xrightarrow{H_2O} MeSi(\text{–}O\text{–})_3 \text{ (группы разветвления и мостиковые)}$$

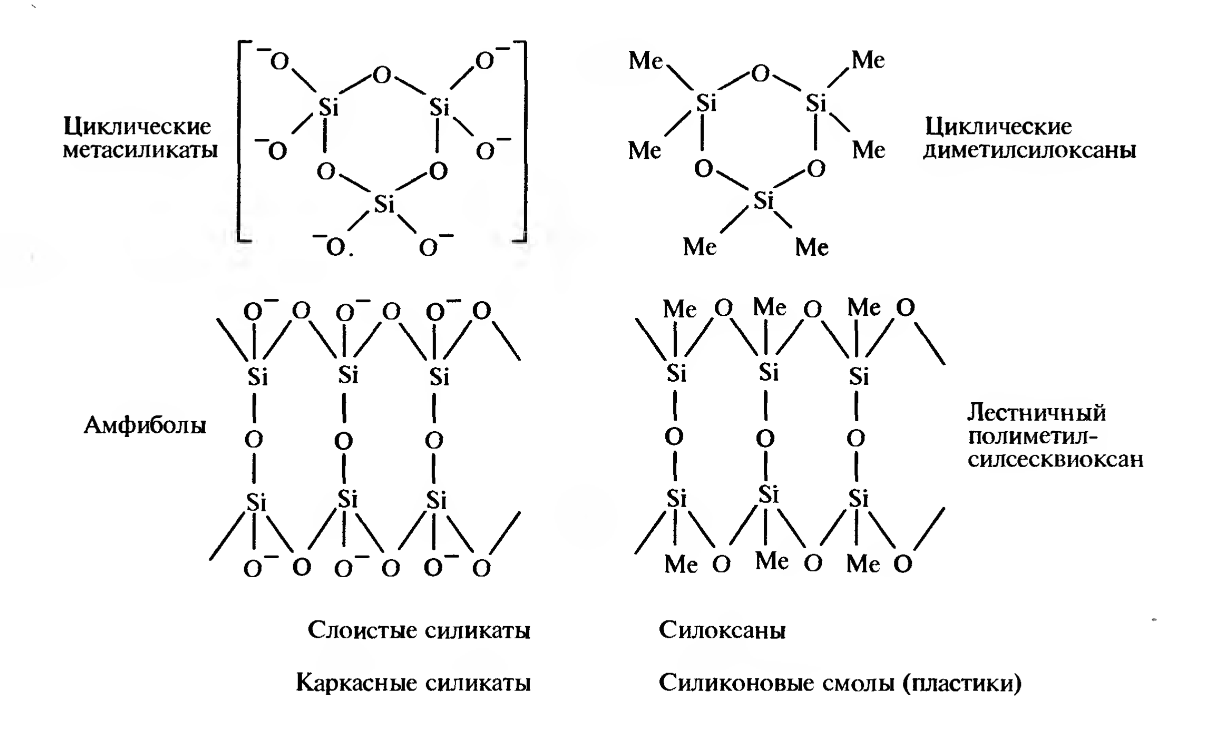
Поучительно провести сравнение с неорганическими силикатами, так как между этими рядами соединений наблюдается однозначное соответствие, причем метильные группы в силиконах отвечают формально изоэлектронные ионы O^- в силикатах. Это соответствие напоминает о существенном ковалентном вкладе в связи Si–O–Si. Однако аналогия не означает сходства структур в деталях, особенно в случае высокомолекулярных силиконов. Промышленное производство силиконов обсуждается в дополнении 9.6.

Хотя силоксаны и силиконы обычно считают нереакционноспособными веществами, следует помнить, что они реагируют с фторирующими агентами и с концентрированными растворами гидроксидов. В ряде случаев их даже можно использовать в качестве мягких селективных реагентов в синтезе. Например, $(Me_3Si)_2O$ служит удобным реагентом для получения с высокими выходами оксогалогенидных производных Mo и W [89]. Так, в виде раствора в CH_2Cl_2 $(Me_3Si)_2O$ при комнатной температуре менее чем за 1 час количественно превращает суспензию WCl_6 в красные кристаллы $W(O)Cl_4$. Последний можно с выходом 95% превратить в желтое вещество $W(O)_2Cl_2$ (в легком углеводороде при 100 °C в течение ночи). Аналогично $Mo(O)Cl_4$ при действии $(Me_3Si)_2O$ в CH_2Cl_2 при комнатной температуре дает с выходом 97% $Mo(O)_2Cl_2$. Даже вакуумная силиконовая смазка, как оказалось, реагирует с калиевой солью металлоорганического гидрида индия с образованием кристаллического комплекса псевдо-краун-эфира [*цикло*-$(Me_2SiO)_7K^+](K^+)_3[HIn(CH_2CMe_3)_3^-]_4$ [90].

Ортосиликат $[SiO_4]^{4-}$ — Тетраметилсилан $SiMe_4$

Дисиликат $[O_3Si\text{–}O\text{–}SiO_3]^{6-}$ — Гексаметидисилоксан $Me_3Si\text{–}O\text{–}SiMe_3$

Пироксены —$[Si(O^-)_2\text{–}O]_n$— — Полидиметилсилоксан (силиконовое масло) —$[SiMe_2\text{–}O]_n$—



Дополнение 9.6. Силиконовые полимеры [1, 2]

Силиконы обладают хорошей устойчивостью к нагреванию, окислению, высоким и низким температурам, превосходными водоотталкивающими и изоляционными свойствами, они препятствуют слипанию и вспениванию, химически инертны, устойчивы к УФ излучению и атмосферным влияниям, а также физиологически инертны. Их производят в виде жидкостей (масел), смазок, эмульсий, каучуков (резин) и смол.

Силиконовые масла получают встряхиванием смеси $[O(SiMe_3)_2]$ и [*цикло*-$(Me_2SiO)_4$] в нужном соотношении с небольшим количеством 100%-ной H_2SO_4. При этом случайным образом разрушаются связи Si–O в силоксане и образуются сложные эфиры с остатками HSO_4. Затем при гидролизе сложноэфирных групп формируются новые связи Si–O:

$$\equiv Si{-}O{-}Si\equiv + H_2SO_4 \longrightarrow \equiv Si{-}O{-}SO_3H + \equiv Si{-}OH$$

$$\equiv Si{-}OH + HO_3S{-}O{-}Si\equiv \longrightarrow \equiv Si{-}O{-}Si\equiv + H_2SO_4$$

Молекулярная масса образующегося полимера зависит только от исходного соотношения групп, прерывающих цепочку (Me_3SiO– и Me_3Si–), и групп, продолжающих цепочку (–Me_2SiO–), из двух компонентов смеси. При комнатной температуре вязкость обычно в 50–300 000 раз превышает вязкость воды и медленно меняется с температурой. Такие жидкости применяют как диэлектрические изолирующие среды и гидравлические жидкости, в том числе для жидкостных амортизаторов. Чистые метилсиликоновые масла служат хорошими смазочными веществами при небольших нагрузках, но их нельзя использовать при повышенных нагрузках (например, для стальных сцеплений или валов), поскольку они не содержат полярные группы, способствующие образованию пленки, в результате при высоком давлении они слишком легко вытекают. Введение фенильных групп улучшает их свойства; смазку получают добавлением в метилфенилсиликоновое масло литиевого мыла в качестве загустителя. Кремнийорганические жидкости используют также в качестве теплоносителей в нагревательных банях и как компоненты различных бытовых составов: средств для полировки автомобилей, лосьонов для загара, губной помады и т.д.). Благодаря низкому поверхностному натяжению силиконовые масла находят широкое применение как противопенные добавки при крашении тканей, в ферментативных процессах и при обработке сточных вод. Для этих целей необходимо всего 10^{-2}–10^{-4}% вещества-добавки. Абсолютная нетоксичность силиконовых масел позволяет использовать их для предотвращения вспенивания пищевых масел, фруктовых соков, а также в производстве хрустящего картофеля.

Силиконовые каучуки (резины) — это усиленные линейные диметилполисилоксаны с высокой молекулярной массой ($5 \cdot 10^5$–10^7). Усиливающей добавкой, без которой получается вязкая масса, не имеющая практического применения, обычно служит высокодисперсный кремнезем (с. 325). Полимеризация может катализироваться и кислотами, однако резина с особенно хорошими физическими свойствами получается при действии КОН. В любом случае необходимо тщательно следить, чтобы отсутствовали предшественники групп [Me_3Si–O–], блокирующих рост цепи, и групп [$MeSi(–O–)_3$], «сшивающих» цепи между собой. Усиленный силиконовый каучук может быть вулканизован окислительной «сшивкой» с использованием 1–3% бензоилпероксида или другого подобного реагента. Смесь выдерживается в течение 10 мин при 150 °C под давлением и затем в течение 1–10 ч при 250 °C. Альтернативный и более элегантный процесс можно провести при комнатной (или немного выше) температуре. Он состоит в контролируемом внедрении небольшого количества групп Si–H, которые могут каталитически

присоединяться к двойным связям предварительно введенных групп $Si–CH=CH_2$ соседних цепей. «Сшивку» однокомпонентного силиконового каучука, содержащего ацетоксигруппы, легко осуществить при комнатной температуре действием влаги. Такие каучуки обычно содержат одну сшивку на каждые 100–1000 атомов Si и превосходят все другие синтетические и натуральные каучуки по способности сохранять свои свойства (инертность, гибкость, эластичность и прочность) в интервале температур от –100 до 250 °C. Они находят применение в качестве изоляции для кабелей, материалов для герметизации, уплотнения, из них производят ремни передачи и ролики, мембраны, штепсельные разъемы, кислородные маски, медицинские трубки, космические костюмы, искусственные сердечные клапаны и т.д. Их также используют для изготовления точных форм для литья и получения слепков в стоматологии.

Силиконовые смолы получают гидролизом фенилдихлор- и фенилтрихлорсиланов в толуоле. Фенильные заместители повышают термостабильность и эластичность смол и делают их более удобными для обработки. Гидролизованную смесь промывают водой для удаления HCl и затем подвергают тщательно контролируемой частичной полимеризации до такой стадии, когда смола еще растворима. Обычно смолу используют именно в таком виде, а на последней стадии для создания трехмерной силоксановой сетки подвергают нагреванию до 200 °C в присутствии тяжелых металлов или солей четвертичного аммония в качестве катализатора. При этом происходит конденсация силанольных групп, например:

$$3PhSiCl_3 + PhSiMeCl_2 \xrightarrow{H_2O,\ \text{толуол}} \left[HO-\underset{OH}{\overset{Ph}{Si}}-O-\underset{Me}{\overset{Ph}{Si}}-O-\underset{OH}{\overset{Ph}{Si}}-O-\underset{OH}{\overset{Ph}{Si}}-OH \right] \xrightarrow[\text{катализатор}]{200\ ^\circ C} [\text{«сшитая» смола}] + nH_2O$$

типичные промежуточные частицы

Силиконовые смолы используют для изоляции в электрооборудовании, в электронике в качестве пластин для печатных схем и для покрытия сопротивлений и интегральных схем. Они также находят применение в высокотемпературных красках и покрытиях для кухонной посуды и промышленных форм для литья. Если вспомнить, что для многих целей достаточно весьма малого количества силикона, масштабы их производства поражают. В середине 1940-х гг. мировое производство составляло несколько тонн, в 1969 г. — более 100 тыс. т, в 1982 г. — ~350 тыс. т, причем более половины производится в США. Из общего количества ~65–70% приходится на жидкие силиконы, 25–30% — на каучуки и 5–10% — на смолы. Силиконовая промышленность производит более 1000 различных видов продукции.

Литература

1 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol. 20, pp. 748–973 (1982) (кремнезем, кремний и его сплавы; соединения кремния); 4th edn., Vol. 5 (1993): цемент, pp. 564–598; керамика, pp. 599–697; керамические электротехнические материалы, pp. 698–728; глины, Vol. 6, pp. 381–423 (1993).

2 E.G. Rochow, Silicon, Chap. 15 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, pp. 1323–1467, Pergamon Press, Oxford, 1973. См. также: E.G. Rochow, *Silicon and Silicones*, Springer-Verlag, Newark, N. Y., 1987, 181 pp.

3 W.L. Bragg, *The Atomic Structure of Minerals*, Oxford University Press, 1937, 292 pp.

4 L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 3rd edn., pp. 543–562, Cornell University Press, 1960 (и ссылки из этой главы).

5 V.M. Goldschmidt, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 253–283 (1929); *Geochemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1954, 730 pp.

6 B. Mason, *Principles of Geochemistry*, 3rd edn., Wiley, New York, 1966, 329 pp. P. Henderson, *Inorganic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, 372 pp. S.R. Aston (ed.), *Silicon Geochemistry and Biogeochemistry*, Academic Press, 1983, 272 pp.

7 D.R. Bailey, R. MacDonald (eds), *The Evolution of the Crystalline Rocks*, Academic Press. London, 1976, 484 pp.

8 J.-P. Kintzinger, H. Marsmann, *Oxygen-17 and Silicon-29 NMR*, Vol. 17 of *NMR Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfield, eds), Springer-Verlag, Berlin, 1980, 250 pp.

9 P. Seyfried et al., *Z. Phys. B: Condensed Matter*, **87**, 289–298 (1992).

10 H. Olijnyk, S.K. Sikka, W.B. Holzapfel, *Phys. Lett.*, **103A**, 137–140 (1984).

11 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 4, 1992, pp. 891–911 (карбид кремния).

12 *Silicon Carbide*, World Business Publications, Ltd., 2nd edn., 1988, 340 pp.

13 *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th edn., Springer-Verlag, Berlin, *Silicon Suppl. B2*, 1984, 312 pp. См. также: *Suppl. B1*, 1986, 545 pp. (информация о нахождении SiC в природе, его производстве, химических свойствах, применении и т.д.).

14 M. Denk et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2691–2692 (1994).

15. T.J. Barton, G.T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5246 (1978).

16 C.L. Kreil, O.L. Chapman, G.T. Burns, T.J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 841–842 (1980).

17 G. Kliche, M. Schwarz, H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 349–351 (1987).

18 W. Hönle, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 623–624 (1989) (и ссылки из этой работы).

19 P. von Ragué Schleyer, A.E. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4453–4454 (1988).

20 E. Hey-Hawkins, U. Dettlaff-Weglikowska, D. Thiery, H.G. von Schnering, *Polyhedron*, **11**, 1789–1794 (1992). См. также: T. Van den Anker, B.S. Jolly, M.F. Lappert, C.L. Raston, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1006–1008 (1990).

21 J.J. Harland, R.O. Day, J.F. Vollano, A.C. Sau, R.R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5269–5270 (1981).

22 C. Brelliere, F. Carré, R. J.P. Corriu, G. Royo, *Organometallics*, **7**, 1006–1008 (1988).
23 K.M. Mackay, B.K. Nicholson, W.T. Robinson, A.W. Sims, *J. Chem.. Soc., Chem. Commun.*, 1276–1277 (1984).
24 А. Уэллс. *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. Т. 3, сс. 48–53. — М.: Мир, 1988.
25 P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.*, **122**, 1629–1639 (1989).
26 A.S. Berezhoi, *Silicon and its Binary Systems*, Consultants Bureau, New York, 1960, 275 pp.
27 B. Aronsson, T. Lundström, S. Rundqvist, *Borides, Silicides, and Phosphides*, Methuen, London, 1965, 120 pp.
28 Ссылка [13], Suppl. B1, 1982, 259 pp. (Si–H) (и ссылки из этой книги).
29 E. Hengge, G. Bauer, *Monatshefte für Chemie*, **106**, 503–512 (1975). E. Hengge, D. Kovar, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 459, 123–130 (1979).
30 E. Wiberg, E. Amberger, *Hydrides of the Elements of Main Groups I–IV*, Chap. 7, pp. 462–638, Elsevier, Amsterdam, 1971. (Исчерпывающий обзор соединений, содержащих связи Si–H, более 700 ссылок.)
31 I.M.T. Davidson, A.V. Howard, *J. Chem. Soc., Faraday I*, **71**, 69–77 (1975) (и ссылки из этой работы). C.H. Haas, M.A. Ring, *Inorg. Chem.*, **14**, 2253–2256 (1975). A.J. Vanderwielen, M.A. Ring, H. E. O'Neal, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 993–998 (1975).
32 V.A. Williams, D.M. Ritter, *Inorg. Chem.*, **24**, 3278–3280 (1985).
33 D.J. Hajdasz, R.R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3139–3140 (1986).
34 J.L. Margrave, P.W. Wilson, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 145–152 (1971).
35 G. Urry, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 306–312 (1970).
36 T. Mehner, H.J. Göcke, S. Schunck, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **580**, 121–130 (1990).
37 T. Mehner, H. Schnockel, M.J. Almond, A.J. Downs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 117–119 (1988).
38 S. Frank, *Glass and Archaeology*, Academic Press, London, 1982, 156 pp. O.V. Mazurin, M.V. Streltsina, T.P. Shvaiko-Shvaikovskaya, *Handbook of Glass Data*, Elsevier, Amsterdam, Part A, 1983, 670 pp., **B**, 1985, 806 pp., **C**, 1987, 1110 pp., **D**, 1991, 992 pp.
39 C.T.G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1457–1460 (1988).
40 Р. Айлер. *Химия кремнезема*. Пер с англ. — М.: Мир, 1982.
41 M.H. Chisholm, T.A. Budzichowski, F.J. Feher, J.W. Ziller, *Polyhedron*, **11**, 1575–1579 (1992).
42 H.C. Marsmann, E. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 193–203 (1987).
43 W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *An Introduction to the Rock-forming Minerals*, Longmans, London, 1966, 528 pp. B. Mason, L.G. Berry, *Elements of Mineralogy*, W.H. Freeman, San Francisco, 1968, 550 pp.
44 F. Liebau, Silicon, element 14, in K.H. Wedepohl (ed.), *Handbook of Geochemistry*, Vol. II–2, Chap. 14, Springer-Verlag, Berlin, 1978. Ф. Либау. *Структурная химия силикатов*. Пер. с англ. — М.: Мир, 1988.
45 R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751–767 (1976).
46 M.G. Barker, P.G. Good, *J. Chem. Research (S)*, 1981, 274 (и ссылки из этой работы).
47 См. [24] (т. 2, 1987, сс. 326–328).
48 M. Jansen, H.-L. Keller, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 464 (1979).
49 K. Heidebrecht, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **597**, 79–86 (1991).
50 L.G. Mallinson, J.L. Hutchinson, D.A. Jefferson, J.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 910–911 (1977).
51 См. [1], 4^{th} edn., *Asbestos*, 3, 659–688 (1992).
52 *Minerals Yearbook*, Vol. 1, 1991, US Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Washington DC, pp. 403–445 (1991).
53 J.M. Thomas, L.A. Bursill, E.A. Lodge, A.K. Cheetham, C.A. Fyfe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 276–277 (1981).
54 G. Gottard, E. Galli, *Natural Zeolites*, Springer-Verlag, Berlin, 1985, 400 pp. P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, 1987, 390 pp. M.L. Occelli, H.E. Robson (eds), *Zeolite Synthesis*, ACS Symposium Series No. 398, 1989, 664 pp. J. Klinowski, P.J. Barrie (eds), *Recent Advances in Zeolite Science*, Elsevier, Amsterdam, 1990, 310 pp. G.V. Tsitsishvill, T.G. Andronikashvili, G.M. Kirov, L.D. Filizova, *Natural Zeolites*, Ellis Horwood, Chichester, 1990, 274 pp.
55 D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves (Structure, Chemistry, and Uses)*, Wiley, New York, 1974, 771 pp. K. Seff, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 121–128 (1976). R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, 1978, 496 pp. W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 226–246 (1988). G.A. Ozin, A. Kupeman, A. Stein, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 359–376 (1989). См. также: K.B. Yoon, J.K. Kochi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 510–511 (1988) (новые синтезы ионных кластеров $[Na_4^{3+}]$); P.A. Anderson, R.J. Singer, P.P. Edwards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 914–915 (1991) (синтезы $[Na_5^{4+}]$, $[Na_6^{5+}]$ и $[K_3^{2+}]$ взаимодействием паров щелочного металла с цеолитами).
56 R.J.H. Clark, D.G. Cobbold, *Inorg. Chem.*, **17**, 3169–3174 (1978).
57 C. Eaborn, M.N. Romanelli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1616–1617 (1984).
58 H. Schnöckel, H.J. Göcke, R. Köppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **607**, 41–44 (1992).
59 P. Arya, J. Boyer, F. Carré, R. Corriu, G. Lanneau, J. Lapasset, M. Perrot, C. Priou, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 1016–1017 (1989).
60 *Silicone Nitride and the SIALONS*, World Business Publications Ltd., (two vols), 1989, 285 pp.
61 E.A.V. Ebsworth, *Volatile Silicon Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1963, 179 pp.
62 N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Muller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 591–592 (1986).
63 M. Hesse, U. Klingebiel, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 649–650 (1986).
64 M. Baudler, W. Oelert, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **598/599**, 9–23 (1991).
65 M. Driess, A.D. Fanta, D.R. Powell, R. West, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 1038–1040 (1989).
66 G. Fritz, *Advances in Inorg. Chem.*, **31**, 171–214 (1987).
67 N.C. Norman, *Polyhedron*, **12**, 2431–2446 (1993) (и ссылки из этой статьи). M. Driess, *Adv. Organomet. Chem.*, **39**, 193–229 (1996) (рассматриваются силаарсены, содержащие связи Si=As).

68 F.S. Kipping, L.L. Lloyd, *J. Chem. Soc (Transactions)*, **79**, 449–459 (1901).

69 G. Wilkinson, F. G.A. Stone, E.W. Abel (eds), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 2 (1982): D.A. Armatage, *Organosilanes*, pp. 1–203; T.J. Barton, *Carbocyclic Silanes*, pp.205–303; F.O. Stark, J.R. Falender, A.P. Wright, *Silicones*, pp. 305–363; R. West, *Organopolysilanes*, pp. 365–397.

70 S. Pawlenko, *Organosilicon Chemistry*, de Gruyter, Berlin, 1986, 186 pp.

71 J.Y. Corey, E.J. Corey, P.P. Gasper (eds), *Silicon Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1988, 565 pp.

72 M. Zeldin, K.J. Wynne, H.R. Alcock (eds), *Inorganic and Organometallic Polymers*, ACS Symposium Series, **360** (1988), 512 pp.

73 S. Patai, Z. Rappoport (eds), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (2 vols), Wiley, Chichester, 1989, 892 pp., 1668 pp.

74 N. Auner, W. Ziche, R. West, *Heteroatom Chemistry*, **2**, 335–355 (1991) (хороший обзор, включающий много ссылок).

75 G. Fritz, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1111–1132 (1987).

76 O.L. Chapman, C.-C. Chang, J. Kole, M.E. Jung, J.A. Lowe, T.J. Barton, M.L. Tumey, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7844–7846 (1976). M.R. Chedekel, M. Skoglund, R.L. Kreeger, H. Shechter, *ibid.*, 7846–7848 (1976).

77 A.G. Brook, F. Abdesaken, B. Guterkunst, G. Guterkunst, R.K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 191–192 (1981). A.G. Brook et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5667–5672 (1982). A.G. Brook, M.A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.*, **39**, 71–158 (1996) (более современный обзор по химии силенов).

78 N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 229–231 (1985). N. Wiberg et al., *Organometallics*, **6**, 32–35, 35–41 (1987).

79 R. West, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1201–1211 (1987). R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.*, **39**, 232–273 (1996).

80 R. West, M.J. Fink, J. Michl, *Science*, **214**, 1343–1344 (1981). B.D. Shepherd, C.F. Campana, R. West, *Heteroatom Chemistry*, **1**, 1–7 (1990).

81 R. West, in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 35–50. M. Weidenbruch, *ibid.*, pp. 51–74.

82 C. Zybill, *Topics in Current Chemistry*, **160**, 1–45 (1992).

83 E. Hengge, H. Stuger, in H.W. Roesky (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Metals*, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 107–138.

84 F. Shafiee, J.R. Damewood, K.J. Haller, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6950–6956 (1985).

85 E. Hengge, P.K. Jenkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **560**, 27–34 (1988).

86 E. Hengge, P.K. Jenkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **606**, 97–104 (1991).

87 H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1083–1084 (1988).

88 N. Wiberg, C. M.M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 1054–1056 (1993).

89 V.C. Gibson, T.P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron*, **7**, 579–580 (1988).

90 M.R. Churchill, C.H. Lake, S.-H.L. Chao, O.T. Beachley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1577–1578 (1993).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	**32 Ge**	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	**50 Sn**	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	**82 Pb**	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

10 Германий, олово, свинец

10.1. Введение

В 1864 г. Дж. Ньюлендс высказал предположение о существовании неизвестного пока элемента, которому следовало занять место в триаде между кремнием и оловом, а в 1871 г. Д.И. Менделеев описал свойства, которыми должен обладать «экасилиций» (с. 35). Новый элемент был открыт в 1886 г. К. Винклером при изучении нового редкого минерала аргиродита Ag_8GeS_6 [1]; название «германий» элемент получил в честь родной страны ученого[1)]. Напротив, олово и свинец издавна были известны человеку и оба упоминаются в древнейших книгах Ветхого Завета. Химические символы этих элементов произошли от их латинских названий (*stannum* и *plumbum*). За 7000–5000 лет до н.э. свинец использовали в Древнем Египте для покрытия глазурью керамических изделий; висячие сады Вавилона были выстланы свинцовыми листами для сохранения влаги, а в Древнем Риме из свинца изготавливали водопроводные трубы; за 4 столетия древние римляне добыли около 6–8 млн т свинца, причем максимальное годовое производство составило 60 тыс. т. Производство олова не менее важно, но его начало относится к более позднему времени — 3500–3200 лет до н.э. Бронзовое оружие и инструменты, содержащие 10–15% олова в сплаве с медью, были найдены в Уре; Плиний в 79 г. н.э. описал припой как сплав олова и свинца.

Германий и олово нетоксичны (как углерод и кремний). Свинец в настоящее время относят к ядовитым тяжелым металлам [2]; он образует комплексы с оксогруппами ферментов и влияет практически на все стадии процесса кроветворения и порфиринового обмена. Он ингибирует ацетилхолинэстеразу, кислые фосфатазы, аденозинтрифосфатазы, энолазу и другие ферменты, а также синтез белков, возможно, из-за модифицирования РНК. Помимо комплексообразования с кислородом (этим он похож на Tl^I, Ba^{II} и Ln^{III}) Pb^{II} блокирует SH-содержащие ферменты (хотя и не так прочно, как Cd^{II} и Hg^{II}), особенно за счет взаимодействия с остатками цистеина. К характерным симптомам отравления свинцом относятся колики, головные боли, конвульсии, малокровие, хронический нефрит почек, нарушения в деятельности головного мозга и центральной нервной системы. Помощь при отравлениях состоит в связывании свинца в комплекс и его выведении; с этой целью используют сильные хелатообразующие агенты, например ЭДТА $\{-CH_2N(CH_2CO_2H)_2\}_2$ или BAL (аббревиатура от British anti-Lewisite) $HSCH_2CH(SH)CH_2OH$[2)].

[1)] Поразительное совпадение предсказанных и экспериментально обнаруженных свойств германия (с. 35) заставило более поздних авторов проигнорировать тот факт, что сам Винклер считал, что он открыл металлоид типа мышьяка и сурьмы; первоначально ученый определил германий как ошибочно предсказанную Менделеевым «экасурьму» между сурьмой и висмутом. Сам Менделеев полагал, что это «экакадмий», который он (опять ошибочно) предсказал как отсутствующий элемент между кадмием и ртутью. Х. Фон Рихтер и Л. Мейер считали, что это «экасилиций», и они оказались правы. Эта история наглядно демонстрирует, с какими огромными трудностями сталкивались химики, работавшие всего сто лет тому назад, за три десятилетия до работ Мозли и Бора, сыгравших важную роль в развитии периодической системы.

[2)] Люизит (от имени американского химика У. Льюиса) — β-хлорвинилдихлорарсин, отравляющее вещество, обладающее кожно-нарывным, общеядовитым и раздражающим действием; впервые получен в конце 1-й мировой войны. — *Прим. перев.*

10.2. Элементы

10.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Германий и олово располагаются примерно в середине перечня элементов в порядке уменьшения содержания в земной коре (в интервале $(1–2) \cdot 10^{-4}$%).

Элемент	Br	U	**Sn**	Eu	Be	As
Содержание $\cdot 10^6$, %	2,5	2,3	**2,1**	2,1	2	1,8
N по порядку	46	47	**48**	=48	50	51
Элемент	Ta	**Ge**	Ho	Mo	W	Tb
Содержание $\cdot 10^6$, %	1,7	**1,5**	1,4	1,2	1,2	1,2
N по порядку	52	**53**	54	55	=55	=55

Минералы германия чрезвычайно редкие, однако элемент широко распространен в следовых количествах (как и его сосед галлий). Германий был выделен из каменноугольной золы, однако в настоящее время его обычно получают из пыли, образующейся при переработке цинковых руд.

Олово в природе существует в основном в виде касситерита SnO_2, который служит главным источником металла с древнейших времен. Еще Юлий Цезарь отмечал запасы олова в Британии, и Корнуэлл оставался основным местом добычи металла для нужд Европы вплоть до XX в. (если не считать недолгого рсцвета Богемии в период 1400–1550 гг.) [3]. В 1990-х гг. годовое мировое производство олова достигло 200 тыс. т (см. след. раздел), причем вклад Великобритании составлял менее 1% [4].

Свинец ($13 \cdot 10^{-4}$%) — самый распространенный из тяжелых элементов; среди последних к нему приближаются таллий ($8,1 \cdot 10^{-4}$%) и уран ($2,3 \cdot 10^{-4}$%). Такая высокая распространенность объясняется тем, что три из четырех природных изотопов свинца (с массами 206, 207 и 208) являются конечными стабильными продуктами радиоактивных рядов. Только ^{204}Pb (1,4%) не обязан своим происхождением радиоактивности. Изменение изотопного состава свинца в зависимости от его происхождения объясняет также изменчивость атомной массы и ограниченную точность ее определения (с. 26). Наиболее важная свинцовая руда — тяжелый черный минерал галенит PbS. Кроме того свинец входит в состав англезита ($PbSO_4$), церуссита ($PbCO_3$), пироморфита ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) и миметизита ($Pb_5(AsO_4)_3Cl$). Известно еще около 25 минералов, но они не имеют практического значения. Все минералы содержат Pb^{II}, в то время как минералы олова содержат только Sn^{IV}. Свинцовые руды широко распространены, их промышленную добычу ведут более 50 стран мира. В 1991 г. первичное производство (в пересчете на Pb) составило 3,3 млн т, четыре пятых которых пришлось на долю шести основных производителей: Австралия 17,4%, США 14,3%, бывший СССР 13,8%, Китай 9,6%, Канада 8,3% и Перу 6,0% [4]. Вторичное производство (переплавка лома) дает ~5,6 млн т ежегодно, т.е. примерно две трети мирового производства в 1991 г.

10.2.2. Производство и применение простых веществ

Выделение германия из отходов цинкового производства достаточно сложно, так как он присутствует в низкой концентрации и, кроме того, по свойствам (амфотерность) очень похож на цинк, от которого его нужно отделить [5]. Обработка серной кислотой с последующим добавлением водного раствора NaOH приводит к соосаждению двух элементов при pH ~ 5, при этом содержание германия повышается с ~2 до 10%: GeO_2 начинает осаждаться при pH 2,4, при pH 3 он осаждается на 90%, а при pH 5 — на 98%. $Zn(OH)_2$ начинает осаждаться при pH 4 и полностью осаждается при pH 5,5. Полученный концентрат нагревают со смесью HCl/Cl_2 для отделения $GeCl_4$ (т. кип. 83,1 °С) (для сравнения: у $ZnCl_2$ т. кип. 756 °С). $GeCl_4$ подвергают фракционированию, и затем путем гидролиза получают очищенный GeO_2, который можно медленно восстановить до простого вещества Ge водородом при ~530 °С. Дополнительную очистку для получения германия полупроводниковой чистоты проводят методом зонной плавки. Мировое производство германия в 1991 г. составило 80 тыс. кг (80 т), что примерно на 10% меньше, чем в начале 1980-х гг. Основное использование германия связано с производством полупроводниковых устройств (именно у Ge впервые был обнаружен транзисторный эффект, с. 312). В настоящее время эта область применения германия несколько сократилась, но в то же время выросло его использование в оптике: Ge прозрачен для ИК излучения, поэтому из него изготавливают приборные окна, призмы и линзы. Германат магния служит удобным люминофором. Кроме того в небольших масштабах Ge находит применение в специальных сплавах, тензометрах (приборах для измерения деформации) и сверхпроводниковых материалах. Несмотря на то что за последние десятилетия германий из лабораторной редкости превратился в

обычный продукт промышленного производства, он сам и его *соединения все еще достаточно дороги.*

Диоксид олова SnO_2 легко восстанавливается углем при нагревании, поэтому олово и его сплавы были известны с древнейших времен. В современном производстве используют отражательные печи (температура 1200–1300 °С) [6]. Главная химическая проблема при восстановлении SnO_2 связана с примесями железа в руде, в результате чего получается твердый продукт ненадлежащего качества. Из диаграммы Эллингхэма (типа той, что показана на с. 290) видно, что $-\Delta G(SnO_2)$ очень близка к аналогичной величине для FeO/Fe_3O_4 и только на 80 кДж·моль$^{-1}$ выше линии восстановления FeO до Fe при 1000–2000 °С. Таким образом, восстановление касситерита, содержащего примесь оксидов железа, необходимо проводить под достаточно высоким давлением кислорода, чтобы избежать существенного восстановления оксидов до Fe. Процесс осуществляют в две стадии. Неочищенный расплав олова после восстановления углеродом интенсивно перемешивают на воздухе, чтобы окислить железо. Этот процесс можно сделать более эффективным или так называемым «дразнением» (погружением в расплав длинных шестов из сырого дерева), или с помощью струи сжатого воздуха. *Цена на олово первоначально регулировалась Международным советом по олову (ITC),* однако рынок становился все менее устойчивым; и временное прекращение в октябре 1985 г. действий, связанных с созданием буферного запаса, ускорило коллапс рынка, от которого он не оправился до сих пор. Место ITC заняла Ассоциация стран-производителей олова, которая пыталась ограничить производство во входящих в нее странах. К 1991 г. избыток олова на мировом рынке существовал уже 11-й год, первичное производство было ограничено 95 850 тоннами (Малайзия 29,8%, Индонезия 29,6%, Таиланд 17,9%, Боливия 13,2%, Австралия 7,2%, Заир 1,4%, Нигерия 0,9%). Производство в странах, не входящих в ассоциацию (Китай 43 тыс. т, бывший СССР 13,5 тыс. т и др.), увеличило первичное производство олова в виде концентратов до 196,7 тыс. т в 1991 г. При этом цена составляла примерно половину той, что была несколькими годами ранее [7, 8]. Применение металлического олова и его сплавов обсуждается в дополнении 10.1.

Свинец обычно получают из PbS. Сначала руду с низким содержанием металла концентрируют пенной флотацией, затем обжигают при ограни-

Дополнение 10.1. Применение металлического олова и его сплавов

Из-за своей низкой прочности и высокой стоимости олово само по себе используется редко, но оно находит широкое применение в виде покрытий и сплавов в быту и на производстве. Почти 27% олова используется для лужения, т.е. создания нетоксичного устойчивого к коррозии покрытия для листовой стали. Его получают или погружением в расплав олова, или электролитическим лужением. Последний процесс легче контролировать, Толщина слоя олова обычно равна 0,4–25 мкм. Луженые жестяные банки (белая жесть) широко используются для консервирования продуктов, в последнее время их также применяют для упаковки пива и других напитков. Только в США 35 млн из ежегодно продаваемых 130 млн банок с напитками имеют покрытие из олова, остальные — алюминиевые (на душу населения получается поразительная цифра — 500 штук в год).

Ниже перечислены основные сплавы олова. В скобках указано, какая доля олова пошла на их производство в США в 1991 г.

Припои (37%)	Сплавы Sn/Pb, содержание олова обычно 33 вес.%, но может колебаться в интервале 2–63% в зависимости от назначения; иногда для большей плавкости добавляют Cd, Ga, In или Bi.
Бронза (7%)	Сплав Cu/Sn, обычно содержит 5–10% олова, часто добавляется Pb или Zn для улучшения литейных свойств и придания упругости и устойчивости к нагрузкам. Пушечная бронза содержит ~85% Cu, 5% Sn, 5% Zn и 5% Pb. Монетный металл и латунь также часто содержат небольшое количество Sn. Мировое производство бронзы достигает 500 тыс. т в год.
Баббит (2%)	(Сплав для заливки подшипников, работающих при высоких нагрузках, изобретен в 1839 г. И. Баббитом.) Два основных состава: 80–90% Sn, 0–5% Pb, 5% Cu и 75% Pb, 12% Sn, 13% Sb, 0–1% Cu. Обладает гетерогенной структурой, характеризующейся наличием мелких твердых кристалликов в мягкой основе. Используется в подшипниках железнодорожных вагонов, дизель-локомотивов и т.д.
Пьютер (3%)	(Сплав для литья.) Состав: 90–95% Sn, 1–8% Sb, 0,5–3% Cu. Декоративный и пригодный для эксплуатации сплав, который можно отливать, сгибать, скручивать и превращать в изделия любой формы. Из него делают чайные и кофейные сервизы, подносы, тарелки, кувшины, пивные кружки, канделябры, вазы и призовые кубки. Родственный сплав (90–95% Sn, свинец и другие элементы) ценится очень высоко и в основном используется для органных труб. Орган знаменитого лондонского зала Альберт-холл состоит из 10 тысяч труб, на которые ушло ~150 т олова.

Олово и его сплавы также используют для изготовления типографских литер, для подложки в производстве флоат-стекла и в виде сплава Nb_3Sn в сверхпроводящих магнитах. Применение соединений олова в быту и в промышленности обсуждается в следующих разделах. На долю таких соединений приходится ~15% мирового производства олова.

ченной подаче воздуха и получают PbO, который смешивают с коксом и флюсом (например, известняком) и восстанавливают в шахтной печи [9]:

$$PbS + 1{,}5O_2 \longrightarrow PbO + SO_2$$

$$PbO + C \longrightarrow Pb(ж) + CO$$

$$PbO + CO \longrightarrow Pb(ж) + CO_2$$

Восстановление углеродом можно заменить на восстановление обожженной руды исходным галенитом:

$$PbS + 2PbO \longrightarrow 3Pb(ж) + SO_2(г)$$

В обоих случаях свинец содержит много нежелательных металлических примесей (Cu, Ag, Au, Zn, Sn, As и Sb). Причем некоторые из них ценны сами по себе. Первой путем ликвации удаляют медь: неочищенный свинец расплавляют и выдерживают при температуре немного выше точки плавления. При этом медь поднимается к поверхности в виде нерастворимых твердых частичек и удаляется. Затем удаляют олово, мышьяк и сурьму. Для этого проводят селективное окисление в отражательной печи и удаление оксидов. По другому способу очищаемый расплав свинца смешивают с окислительным флюсом в виде расплава смеси $NaOH/NaNO_3$ (процесс Харриса). После описанной выше обработки отожженный свинец может содержать примеси Ag, Au и иногда Bi. Удаление первых двух металлов основано на их растворимости в Zn: смесь металлов медленно охлаждают от 480 °C до температуры ниже 420 °C, когда Zn, который уже содержит почти полностью примеси Ag и Au, затвердевает в виде корки и удаляется. Избыток растворенного Zn затем удаляется или окислением в отражательной печи, или избирательным взаимодействием с газообразным Cl_2, или вакуумной дистилляцией. Окончательная очистка (которая удаляет и весь Bi) осуществляется электролизом; при этом используется массивный литой свинцовый анод и электролит на основе $PbSiF_6$ или сульфаматов [10]; в результате на катоде осаждается свинец (чистота 99,99%), который можно при необходимости дополнительно очистить зонной плавкой, чтобы содержание примесей было менее 10^{-4}%. Цифры, отражающие мировое производство свинца, были приведены в конце предыдущего раздела. Применение сплавов и соединений свинца обсуждается в дополнении 10.2.

10.2.3. Атомные и физические свойства

Атомные свойства элементов 14-й группы суммированы в табл. 10.1. Закономерности, которые были отмечены в предыдущих группах, проявляются и здесь. Так, близки энергии ионизации Si и Ge (что можно связать с заполнением $3d$-оболочки до $3d^{10}$), а также Sn и Pb (происходит заполнение $4f$-оболочки до $4f^{14}$) (рис. 10.1). Олово имеет

Дополнение 10.2. Применение сплавов и соединений свинца

Хотя большое количество свинца используется в качестве инертного материала в литом, прокатанном или экструдированном виде, значительно большее количество идет на получение сплавов. Основное применение свинец находит в аккумуляторных батареях, где сплав из 91% Pb и 9% Sb служит подложкой для окислителя (PbO_2) и восстановителя (губчатый Pb) [10]. Более 70% этого свинца используется повторно. Свинец также используется (вмести с оловом) в припоях, легкоплавких сплавах, баббите (см. дополнение 10.1). К нехимическому применению свинца относится его использование в боеприпасах, а также в качестве груза и балласта.

Использование соединений свинца в конкретной стране связано с тем, разрешено или нет применение свинецорганических соединений в качестве антидетонирующих добавок к моторному топливу. Все большее число развитых стран признает эти добавки неэкономичными, опасными и ненужными, и в соответствии с законами об охране окружаюшей среды $PbEt_4$ и $PbMe_4$ исключаются как антидетонаторы [2]. Кроме того добавки Pb в топливе мешают работе каталитических конвертеров, которые снижают содержание CO, окислов азота и углеводородов в выхлопных газах; именно внедрение конвертеров побудило искать новые антидетонаторы.

Первичное производство свинца в 1991 г. достигло 3331 тыс. т, и еще 5558 тыс. т было произведено при вторичной переработке. В том же году потребление металлического свинца в США составило 1125 тыс. т (в том числе 967 тыс. т на аккумуляторные батареи). Кроме того было использовано ~57 250 т оксидов и 29 750 т разных свинецсодержащих продуктов.

Свинцовые пигменты широко применяются в качестве грунтующих красок для чугуна и стали. Традиционный пример — свинцовый сурик (Pb_3O_4), однако все более широкое применение находит Ca_2PbO_4, особенно для оцинкованной стали. Хромат свинца $PbCrO_4$ — желтый пигмент, используемый в красках для разметки дорог и как ингредиент (совместно с берлинской лазурью) зеленых красок и цветных пластмасс. К пигментам также относятся $PbMoO_4$ (красно-оранжевый), свинцовый глет PbO (канареечно-желтый), $\sim 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (свинцовые белила). Соединения свинца используют в глазури для керамики, например $PbSi_2O_5$ (бесцветный), при производстве свинцового стекла и в качестве стабилизаторов поливинилхлоридных пластмасс, например «трехосновный сульфат свинца» $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$. (См. также с. 364.)

Таблица 10.1. Атомные свойства элементов 14-й группы

Свойство		C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомный номер		6	14	32	50	82
Электронная конфигурация		$[He]2s^22p^2$	$[Ne]3s^23p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Число природных изотопов		2 + 1	3	5	10	4
Атомная масса		12,0107(8)	28,0855(3)	72,61(2)	118,710(7)	207,2(1)
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$	I	1086,1	786,3	761,2	708,4	715,4
	II	2351,9	1576,5	1537,0	1411,4	1450,0
	III	4618,8	3228,3	3301,2	2942,2	3080,7
	IV	6221,0	4354,4	4409,4	3929,3	4082,3
r^{IV} (ковалентный), нм		0,0772	0,1176	0,1223	0,1405	0,146
r^{IV} («ионный», КЧ 6), нм		(0,015) (КЧ 4)	0,040	0,053	0,069	0,078
r^{II} («ионный», КЧ 6), нм		–	–	0,073	0,118	0,119
Электроотрицательность по Полингу		2,5	1,8	1,8	1,8	1,9

больше всего стабильных изотопов (почему?), один из них — ^{119}Sn (ядерный спин $^1/_2$) — особенно значим для ЯМР [11] и мёссбауэровской спектроскопии [12].

Физические свойства простых веществ представлены в табл. 10.2. Германий образует хрупкие серебристо-белые, блестящие кристаллы со структурой алмаза; он относится к металлоидам, его удельное сопротивление при комнатной температуре близко к сопротивлению кремния, но у германия запрещенная зона значительно уже, чем у кремния. Температуры плавления и кипения, а также энтальпии этих фазовых переходов для германия ниже, чем для кремния. Эта же закономерность проявляется при переходе к олову и свинцу, которые относятся к очень мягким, легкоплавким металлам.

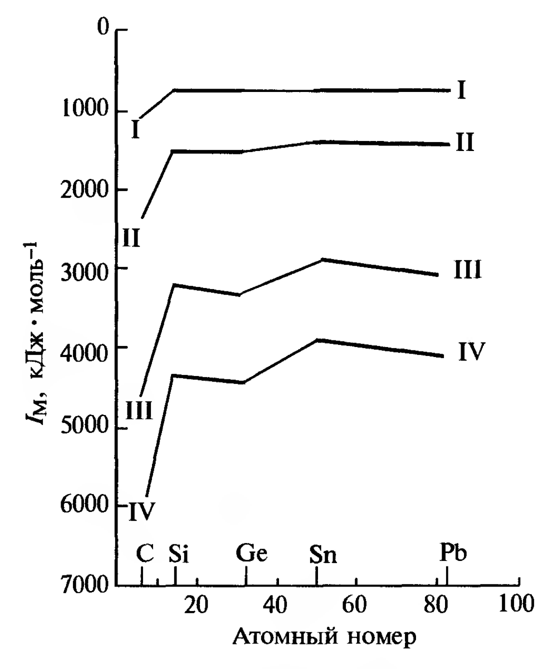


Рис. 10.1. Последовательные энергии ионизации элементов 14-й группы, показывающие роль $3d^{10}$-подуровня между Si и Ge и $4f^{14}$-подуровня между Sn и Pb

Олово существует в двух аллотропных формах: при комнатной температуре устойчиво белое олово (β-Sn) с тетрагональной структурой, а при более низких температурах оно переходит в серое олово (α-Sn) с кубической алмазоподобной структурой. Температура перехода 13,2 °С, однако обычно для превращения требуется длительное выдерживание при значительно более низкой температуре. Обратный переход $\alpha \to \beta$ подразумевает искажение структуры вдоль оси *c*; примечательно, что плотность высокотемпературной формы на 26% выше. Причина в том, что, хотя при переходе $\alpha \to \beta$ расстояния Sn–Sn увеличиваются, координационное число возрастает с 4 до 6; кроме того искажение позволяет теснее сблизиться 12 атомам второй координационной сферы.

Форма	α-Sn (серое, структура алмаза)	β-Sn (белое, тетрагональная структура)
Валентные углы	6 по 109,5°	4 по 94° 2 по 149,6°
Ближайшие соседи	4 на 0,280 нм	4 на 0,302 нм 2 на 0,318 нм
Вторая координационная сфера	12 на 0,459 нм	4 на 0,377 нм 8 на 0,441 нм

Подобные переходы в металлическую тетрагональную β-форму можно осуществить и для кремния и германия, подвергая их действию давления ~200 и ~120 кбар соответственно вдоль оси *c*; при этом плотность и в этих случаях увеличивается на ~25%.

Свинец — серо-голубой ковкий металл с чрезвычайно высокой плотностью (почти в пять раз плот-

Таблица 10.2. Физические свойства простых веществ (14-я группа)

Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Т. пл., °C	4100	1420	945	232	327
Т. кип., °C	–	~3280	2850	2623	1751
Плотность (20°C), $г \cdot см^{-3}$	3,514	2,336 (β 2,905) [а]	5,323 (β 6,71) [а]	α 5,769 β 7,265 [б]	11,342
a_0, нм	0,35668 [в]	0,54310 [в]	0,56576	α 0,6489 [б, в]	0,4949 [г]
$\Delta H_{пл}$, $кДж \cdot моль^{-1}$	–	50,6	36,8	7,07	4,81
$\Delta H_{исп}$, $кДж \cdot моль^{-1}$	–	383	328	296	178
$\Delta H_{обр}$ (одноатомный газ), $кДж \cdot моль^{-1}$	716,7	454	283	300,7	195,0
Удельное сопротивление (20 °C), Ом · см	10^{14}–10^{16}	~48	~47	β $11 \cdot 10^{-6}$	$20 \cdot 10^{-6}$
Ширина запрещенной зоны E_g, $кДж \cdot моль^{-1}$	~580	106,8	64,2	α 7,7; β 0	0

[а] См. текст.
[б] β-Форма (устойчивая при комнатной температуре) тетрагональная с $a_0 = 0,5831$ нм, $c_0 = 0,3181$ нм.
[в] Структура алмаза.
[г] Гранецентрированная кубическая.

нее, чем кремний, и примерно в два раза плотнее германия и олова, однако вдвое менее плотный по сравнению с осмием и иридием).

10.2.4. Химические свойства

Германий несколько более реакционноспособен и более электроположителен, чем кремний: он медленно растворяется в горячих концентрированных H_2SO_4 и HNO_3, но не взаимодействует с водой или разбавленными кислотами и щелочами, если не присутствует окислитель, например H_2O_2 или NaOCl. Расплавленные щелочи реагируют с Ge и дают германаты. Германий окисляется до GeO_2 на воздухе при температуре красного каления, взаимодействие с H_2S или парами серы приводит к GeS_2. Реакции с Cl_2 или Br_2 при умеренном нагревании дают GeX_4, а реакция с HCl — смесь $GeCl_4$ и $GeHCl_3$. Алкилгалогениды при нагревании взаимодействуют с германием (как и с кремнием) и образуют соответствующие германоорганические галогениды.

Олово [13], в свою очередь, заметно более реакционноспособно и электроположительно, чем германий, хотя оно и проявляет амфотерные свойства. При обычной температуре олово устойчиво к действию воды и воздуха, но реагирует с водяным паром, образуя SnO_2 и H_2, и с воздухом или кислородом при нагревании, образуя SnO_2. С разбавленными HCl и H_2SO_4 олово практически не реагирует, а при действии разбавленной HNO_3 образуется $Sn(NO_3)_2$ и NH_4NO_3. Горячая концентрированная HCl дает $SnCl_2$ и H_2, а горячая концентрированная H_2SO_4 — $SnSO_4$ и SO_2. Примечательно, что в этих реакциях образуются соединения Sn^{II}. Напротив, действие горячих водных щелочных растворов приводит к гидростаннатам(IV), например:

$$Sn + 2KOH + 4H_2O \longrightarrow K_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$$

Олово легко взаимодействует с Cl_2 и Br_2 при обычной температуре, а с F_2 и I_2 при нагревании, при этом образуются галогениды SnX_4. Олово бурно реагирует с нагретыми серой или селеном и дает халькогениды Sn^{II} и Sn^{IV} в зависимости от соотношения реагентов; с теллуром образуется SnTe.

Свинец в виде мелкого порошка пирофорен, однако реакционная способность металла обычно существенно снижена из-за образования тонкого прочно связанного защитного слоя нерастворимых соединений (оксид, оксокарбонат, сульфат и хлорид свинца). Именно из-за своей инертности свинец использовался человеком с древнейших времен. Так, для образования на воздухе PbO необходима температура 600–800 °C; свинец широко применяют как материал, устойчивый к горячей концентрированной серной кислоте. Водный раствор HCl реагирует очень медленно со свинцом, образуя малорастворимый (<1% при комнатной температуре) $PbCl_2$, а азотная кислота реагирует очень быстро, при этом выделяются оксиды азота и образуется хорошо растворимый $Pb(NO_3)_2$ (~50 г в 100 мл, т.е. 1,5 М). Органические кислоты, например уксусная, также растворяют свинец в присутствии воздуха, давая $Pb(OAc)_2$ и т.п. По этой причине недопустим контакт с металлом при производстве и хранении вина, фруктовых соков и других напитков. Защитные металлические колпач-

ки, покрывающие корковые пробки бутылок с высококачественным вином, сделаны из свинцовой фольги, покрытой с двух сторон тонким слоем нетоксичного олова, которому к тому же можно придать декоративный вид. Фтор взаимодействует со свинцом при комнатной температуре, давая PbF_2, а хлор образует $PbCl_2$ при нагревании. Расплавленный свинец реагирует с халькогенами, давая PbS, PbSe и PbTe.

Увеличение устойчивости соединений M^{II} по сравнению с соединениями M^{IV} в ряду Ge, Sn, Pb — это пример так называемого эффекта инертной пары, который наблюдается у тяжелых постпереходных металлов. (См. также обсуждение на с. 218.) Исключение представляют металлоорганические соединения олова и свинца, в которых эти элементы практически всегда присутствуют в виде M^{IV} (с. 374–378).

Для германия, олова и свинца характерна катенация, однако в меньшей степени, чем для углерода и кремния. Материал на с. 321 можно дополнить значениями энергии связей, представленными в табл. 10.3. Из таблицы видно, что прочность связи M–M уменьшается при движении сверху вниз по группе. В целом прочность других связей M–X (за исключением M–H) понижается в меньшей степени, хотя отсутствие германиевых аналогов силиконовых полимеров говорит о малой устойчивости фрагмента Ge–O–Ge.

Структурная химия элементов 14-й группы дает многочисленные примеры закономерностей, которые связаны с увеличением размера атомов, электроположительности и склонности к образованию соединений в состоянии M^{II}. Эти закономерности станут очевидны из дальнейших разделов, где подробнее рассматривается химия элементов. В частности, обращают на себя внимание усложненная стереохимия соединений M^{II} (это связано с присутствием на атоме металла неподеленной электронной пары) и склонность Sn^{IV} иметь КЧ 5 или 6 [14]. Способность Sn и Pb образовывать многоатомные кластерные анионы, например M_5^{2-}, M_9^{4-} и т.д. (формальная степень окисления металла при этом очень низкая), отражает склонность тяжелых постпереходных элементов к образованию цепных, циклических или кластерных гомополиатомных ионов [18]. Впервые такие структуры были обнаружены у полигалогенидных анионов и Hg_2^{2+}, однако они характерны и для элементов 14-й, 15-й и 16-й групп; так, Pb_9^{4-} изоэлектронен Bi_9^{5+} (см. разд. 10.3.6, с. 368).

Таблица 10.3. Приблизительные средние значения энергии связей (кДж · моль$^{-1}$) [а]

M–	–M	–C	–H	–F	–Cl	–Br	–I
C	356	356	416	490	325	279	216
Si	226	360	323	596	400	325	248
Ge	188	255	289	471	339	281	216
Sn	151	226	253	–	315	261	187
Pb	98	130	205	411	308	–	–

[а] Эти значения нередко сильно варьируются (на 50–100 кДж · моль$^{-1}$) в зависимости от рассматриваемого соединения и используемых расчетных методов. Таким образом, важнее не отдельные величины, а общие закономерности. Представленные данные относятся к типичным соединениям, описанным в литературе [15–17].

10.3. Соединения

10.3.1. Гидриды и гидрогалогениды

Германы с общей формулой Ge_nH_{2n+2} известны для $n = 1–5$, они представляют собой бесцветные газы или летучие жидкости. По способам получения, физическим и химическим свойствам они очень похожи на силаны (с. 318). Так, GeH_4 первоначально был получен гидролизом сплава Mg с Ge водным раствором кислоты, однако в настоящее время его получают по реакции $GeCl_4$ с $LiAlH_4$ в эфире или еще более удобным способом — взаимодействием GeO_2 с водным раствором $NaBH_4$. Высшие германы образуются при действии тихого электрического разряда на GeH_4; смешанные гидриды типа SiH_3GeH_3 можно получить аналогичным способом, используя смесь SiH_4 и GeH_4, однако циклические и ненасыщенные гидриды до сих пор не получены. Германы менее летучи, чем соответствующие силаны (см. таблицу на с. 354), и, как это ни странно, менее реакционноспособны. Так, в отличие от SiH_4 и SnH_4, GeH_4 не воспламеняется на воздухе и не реагирует с водными растворами кислот или 30%-ным водным NaOH. Он действует как кислота в жидком NH_3, давая ионы NH_4^+ и GeH_3^-, и взаимодействует со щелочными металлами (в жидком NH_3 или $MeOC_2H_4OMe$) с образованием соединений $MGeH_3$. Последние (как и соответствующие производные кремния $MSiH_3$) представляют собой белые кристаллические вещества, которые находят широкое применение в синтетической химии. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что $KGeH_3$ и $RbGeH_3$ имеют структуру типа NaCl (подразумевается свободное вращение

ионов GeH_3^-), а $CsGeH_3$ — редкую структуру типа TlI (с. 230). Вычисленный «ионный» радиус 0,229 нм подчеркивает сходство с SiH_3^- (0,226 нм), об этом же свидетельствуют данные по величине валентных углов, полученные методом широкополосного ЯМР: SiH_3^- 94±4° (для изоэлектронного PH_3 93,5°); GeH_3^- 92,5±4° (для изоэлектронного AsH_3 91,8°) [19].

Свойство	GeH_4	Ge_2H_6
Т. пл., °C	−164,8	−109
Т. кип., °C	−88,1	29
Плотность (*T*, °C), г·см$^{-3}$	1,52 (−142°)	1,98 (−109°)

Свойство	Ge_3H_8	Ge_4H_{10}	Ge_5H_{12}
Т. пл., °C	−105,6	–	–
Т. кип., °C	110,5	176,9	234
Плотность (*T*, °C), г·см$^{-3}$	2,20 (−105°)	–	–

Гидрогалогениды германия GeH_xX_{4-x} (X = Cl, Br, I; x = 1, 2, 3) представляют собой бесцветные летучие, реакционноспособные жидкости. Их получают взаимодействием Ge, GeX_2 или GeH_4 с HX и используют в качестве удобных промежуточных соединений в синтезах (ср. с SiH_3I). Например, гидролиз GeH_3Cl приводит к $O(GeH_3)_2$; возможны также различные реакции обмена с солями Ag или, что более эффективно, Pb^{II}; например, взаимодействие GeH_3Br с PbO, $Pb(OAc)_2$ и $Pb(NCS)_2$ дает $O(GeH_3)_2$, $GeH_3(OAc)$) и $GeH_3(SCN)$ соответственно. Обработка последнего соединения с помощью MeSH или $[Mn(CO)_5H]$ приводит к GeH_3SMe или $[Mn(CO)_5(GeH_3)]$. Известны также разнообразные фосфиновые производные германов, например $R_nGe(PH_2)_{4-n}$, где R = Alk или H. Новое соединение гермаимин $CF_3N{=}GeH_2$, представляющее собой бесцветный газ, было синтезировано взаимодействием смеси (1 : 1) GeH_4 и CF_3NO в запаянной трубке при 120 °C (еще одним продуктом реакции была H_2O). Присоединение HI к двойной связи Ge=N дает CF_3NHGeH_2I [20].

Бинарные гидриды олова значительно менее устойчивы. Восстановление $SnCl_4$ эфирным раствором $LiAlH_4$ дает SnH_4 с выходом 80–90%. $SnCl_2$ аналогичным образом реагирует с водным раствором $NaBH_4$. SnH_4 (т. пл. −146 °C, т. кип. −52,5 °C) при комнатной температуре медленно разлагается на Sn и H_2; он не взаимодействует с разбавленными водными кислотами и щелочами, но разрушается под действием более концентрированных растворов. SnH_4 может служить восстановителем. Sn_2H_6 еще менее устойчив, а высшие гомологи пока не получены. Напротив, оловоорганические гидриды более устойчивы; термолизом Ph_2SnH_2 были получены высшие гомологи вплоть до $H(SnPh_2)_6H$. Оловоорганические гидриды R_nSnH_{4-n} обычно получают восстановлением соответствующего оловоорганического хлорида действием $LiAlH_4$.

PbH_4 наименее изучен среди гидридов элементов 14-й группы. Маловероятно, что он был когда-нибудь получен, иначе чем в следовых количествах при высоком разбавлении. Все методы получения MH_4 для других элементов группы в случае свинца не приводят к успеху даже при низких температурах. Алкильные производные R_2PbH_2 и R_3PbH можно получить из соответствующих галогенидов и $LiAlH_4$ при −78 °C или по реакциям обмена с Ph_3SnH, например:

$$Bu_3^nPbX + Ph_3SnH \longrightarrow Bu_3^nPbH + Ph_3SnX$$

Me_3PbH (т. пл. ~−106 °C, выше −30 °C разлагается) и Et_3PbH (т. пл. ~−145 °C; разлагается выше −20 °C) легко присоединяются к алкенам и алкинам (гидроплюмбирование), образуя устойчивые свинецорганические соединения с четырьмя органическими заместителями у атома Pb.

10.3.2. Галогениды и родственные комплексы

Германий, олово и свинец образуют два ряда галогенидов: MX_2 и MX_4. Соединения PbX_2 более устойчивы, чем PbX_4, в то время как для германия соотношение противоположное, что согласуется с общей закономерностью увеличения устойчивости дигалогенидов в ряду $CX_2 \ll SiX_2 < GeX_2 < SnX_2 < PbX_2$. Из-

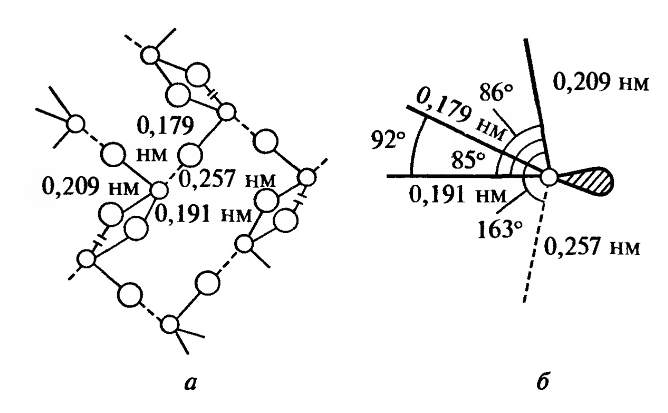
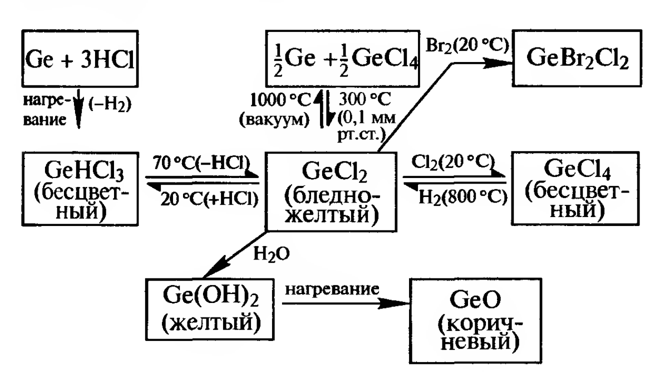


Рис. 10.2. Кристаллическая структура GeF_2: *а* — проекция вдоль цепей; *б* — координационное окружение атома Ge (псевдо-тригональная бипирамида). Расстояния до необобществленных атомов F заметно короче (0,179 нм), чем расстояния в цепи; присутствует слабое взаимодействие (0,257 нм), объединяющее цепи в трехмерную структуру

вестны также многочисленные комплексные галогениды как для M^{II}, так и для M^{IV}.

Галогениды германия

GeF_2 образуется в виде летучего белого твердого вещества (т. пл. 110 °С) при действии GeF_4 на порошок Ge при 150–300 °С; он имеет уникальную структуру, в которой тригональные пирамиды $\{GeF_3\}$ сочленяются двумя атомами F и образуют бесконечные спиральные цепи (рис. 10.2). Бледно-желтый $GeCl_2$ можно получить аналогичным образом при 300 °С или термическим разложением $GeHCl_3$ при 70 °С. Характерные реакции $GeCl_2$ суммированы на схеме.



Дибромид $GeBr_2$ получают восстановлением $GeBr_4$ или $GeHBr_3$ цинком или действием HBr на избыток Ge при 400 °С; дибромид германия — желтое твердое вещество (т. пл. 122 °С), которое диспропорционирует на Ge и $GeBr_4$ при 150 °С, присоединяет HBr при 40 °С и гидролизуется с образованием неустойчивого желтого соединения $Ge(OH)_2$. GeI_2 удобнее синтезировать восстановлением GeI_4 водным раствором H_3PO_2 в присутствии HI для предотвращения гидролиза. Дииодид германия возгоняется, давая яркие желто-оранжевые кристаллы, он устойчив в сухом воздухе и диспропорционирует только при нагревании (выше 550 °С). Была определена структура лимонно-желтого мономерного соединения [Ge(acac)I] (**1**), содержащего 3-координированный Ge^{II} в пирамидальном окружении [21]. GeI_2 окисляется до GeI_4 водным раствором смеси KI и HCl; он образует многочисленные аддукты с азотсодержащими лигандами и взаимодействует с C_2H_2 при 140 °С, давая соединение, которое первоначально сочли трехчленным гетероциклом $\begin{matrix}CH\\ \Vert\\ CH\end{matrix}\!>\!GeI_2$, однако впоследствии методом масс-спектрометрии была определена его необычная димерная структура (**2**).

91,4°; 0,274 нм; 0,192 нм; Ge; O; I; 92,8°; CMe; MeC; CH; I₂Ge; GeI₂

(**1**) (**2**)

Тройные галогениды Ge^{II} $MGeX_3$ (M = Rb, Cs; X = Cl, Br, I) существуют в нескольких полиморфных модификациях, которые имеют различные искаженные структуры типа перовскита (т. 2, с. 301). В этом проявляется эффект неподеленной электронной пары на атоме Ge^{II} [22]. Так, при комнатной температуре в ромбоэдрическом $CsGeI_3$ три связи Ge–I имеют длину 0,275 нм и три — 0,327 нм, в то время как в высокотемпературной (выше 277 °С) кубической форме шесть связей Ge–I с длиной 0,320 нм. Причина в изменении положения атомов Ge (обратимый переход от порядка к разупорядочению). Аналогично $RbGeI_3$ в зависимости от температуры существует в нескольких формах: лимонно-желтая ромбическая (ниже –92 °С), бордово-красная ромбическая перовскитоподобная (от –92 до –52 °С), черная ромбоэдрическая (от –52 до –29 °С) и черная кубическая со структурой перовскита от –29 до 61 °С, когда соединение разлагается. В желтой форме одно расстояние Ge–I 0,281 нм, четыре — 0,306 нм и одно — 0,327 нм, в то время как в красной форме три расстояния Ge–I 0,287 нм и три — 0,324 нм. Все соединения легко получить нагреванием $Ge(OH)_2$ с MX в водном растворе HX.

Тетрагалогениды германия получают прямым взаимодействием простых веществ или по реакции водного HX с GeO_2. Более легкие представители ряда — бесцветные летучие жидкости, а GeI_4 — твердое вещество оранжевого цвета (ср. с CX_4, SiX_4). Все тетрагалогениды легко гидролизуются, а $GeCl_4$ служит важным промежуточным соединением в синтезе германоорганических соединений с участием LiR или RMgX. Известно много смешанных галогенидов и гидрогалогенидов, а также комплексов типа GeF_6^{2-}, $GeCl_6^{2-}$, *транс*-L_2GeCl_4 и L_4GeCl_2 (L — третичный амин или пиридин). Встречаются и необычные комплексы со смешанной валентностью, например Ge_5F_{12}, т.е. $[(GeF_2)_4GeF_4]$; этот комплекс содержит искаженные квадратные пирамиды $\{:Ge^{II}F_4\}$ со свободной электронной парой, направленной в противоположную сторону от атомов F в основании; Расстояния Ge^{II}–F равны 0,181, 0,195, 0,220 и 0,245 нм; атом Ge^{IV} находится в центре слегка искаженного октаэдра (Ge^{IV}–F 0,171 –0,180 нм, угол F–Ge–F 87,5–92,5°). Структура в целом объединена мостиковыми атомами F [23].

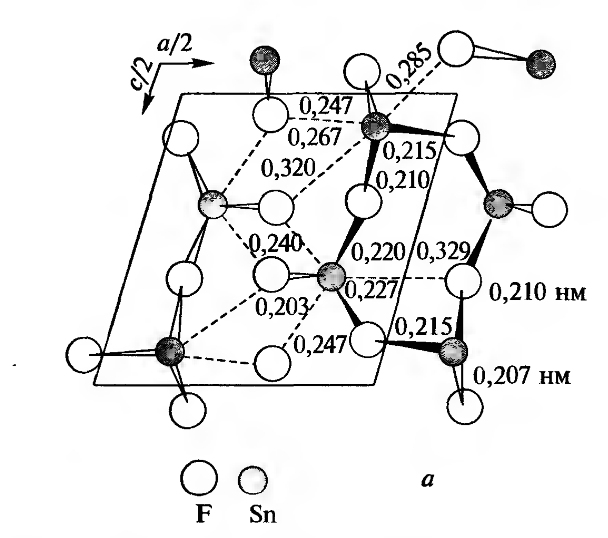
Свойство	GeF_4	$GeCl_4$
Т. пл., °C	–15 (4 атм)	–49,5
Т. кип., °C	–36,5 (возг.)	83,1
Плотность (*T*, °C), г·см$^{-3}$	2,126 (0°)	1,844 (30°)

Свойство	$GeBr_4$	GeI_4
Т. пл., °C	26	146
Т. кип., °C	186	~400
Плотность (*T*, °C), г·см$^{-3}$	2,100 (30°)	4,322 (26°)

Галогениды олова

Структурная химия галогенидов Sn^{II} особенно сложная отчасти из-за стереохимической активности (или неактивности) свободной электронной пары и отчасти из-за склонности Sn^{II} увеличивать свое КЧ путем полимеризации в более крупные структурные единицы (циклы или цепи). Так, первая и вторая энергии ионизации Sn (с. 351) очень близки к соответствующим величинам для Mg (с. 114), но Sn^{II} редко обладает конфигурацией, типичной для сферически симметричного иона, так как свободная электронная пара ($5s^2$ в свободном ионе в газовой фазе) легко «искажается» в конденсированной фазе. Это можно описать как искажение в поле лигандов или как частичное проявление «*p*-характера». Кроме того свободная пара может действовать как донор по отношению к вакантным орбиталям, а вакантные третья 5*p*-орбиталь и 5*d*-орбитали могут действовать как акцепторы при образовании дополнительных ковалентных связей. Хорошим примером служат аддукты $[SnX_2(NMe_3)]$ (X = Cl, Br, I): атом Sn^{II}, который принимает пару электронов от лиганда NMe_3, может сам служить донором по отношению к сильной кислоте Льюиса, при этом образуется двойной аддукт типа $[BF_3\{\leftarrow SnX_2(\leftarrow NMe_3)\}]$ (X = Cl, Br, I) [24]. Более сложные примеры обсуждаются ниже в этом разделе.

Дифторид SnF_2 (который получают в виде бесцветных моноклинных кристаллов выпариванием раствора SnO в 40%-ном водном HF) состоит из тетрамеров Sn_4F_8, связанных между собой более слабыми взаимодействиями Sn–F [25]; тетрамеры представляют собой гофрированные 8-членные циклы из чередующихся атомов Sn и F (рис. 10.3); каждый атом Sn окружен сильно искаженным октаэдром из атомов F (одно расстояние Sn–F_t 0,205 нм, два Sn–F_μ ~0,218 нм и три намного более длинных Sn···F в интервале 0,240–0,329 нм), вероятно, в этом проявляется влияние свободной электронной пары. В водных растворах, содержащих ионы F^-, преобладающая частица — очень устойчивый пирамидальный комплекс SnF_3^-, но кристаллизация сопровождается дальнейшей конденсацией. Например, кристаллизация SnF_2 из водных растворов, содержащих NaF, дает не $NaSnF_3$, как предполагали ранее, а $NaSn_2F_5$ или $Na_4Sn_3F_{10}$ в зависимости от условий. Частицу $\{Sn_2F_5\}$ в первом соединении можно рассматривать как дискретный ион $[Sn_2F_5]^-$ или как ион F^-, координированный к двум молекулам SnF_2 (рис. 10.4, *а*): каждый атом Sn находится в тригонально-бипирамидальном окружении с двумя наиболее близкими атомами F_t, одним атомом F_μ на большем расстоянии и тремя еще более удаленными атомами (0,253, 0,298 и 0,301 нм). Напротив, в соединении $Na_4Sn_3F_{10}$ присутствуют дискретные группировки из трех сочлененных вершинами квадратно-пирамидальных частиц $\{SnF_4\}$ (рис. 10.4, *б*), хотя значительные различия в расстояниях Sn–F могут указывать на выделение цент-



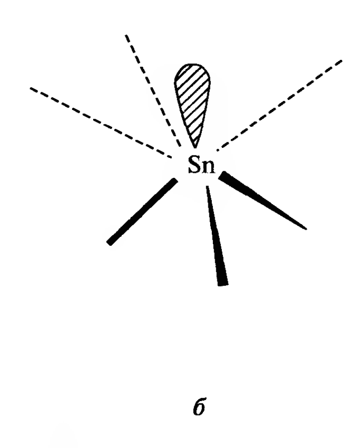


Рис. 10.3. Структура SnF_2: *а* — взаимосвязанные циклы $\{Sn_4F_4(F_4)\}$ (расстояния указаны в нм); *б* — несимметричное (3+3) координационное окружение атома Sn

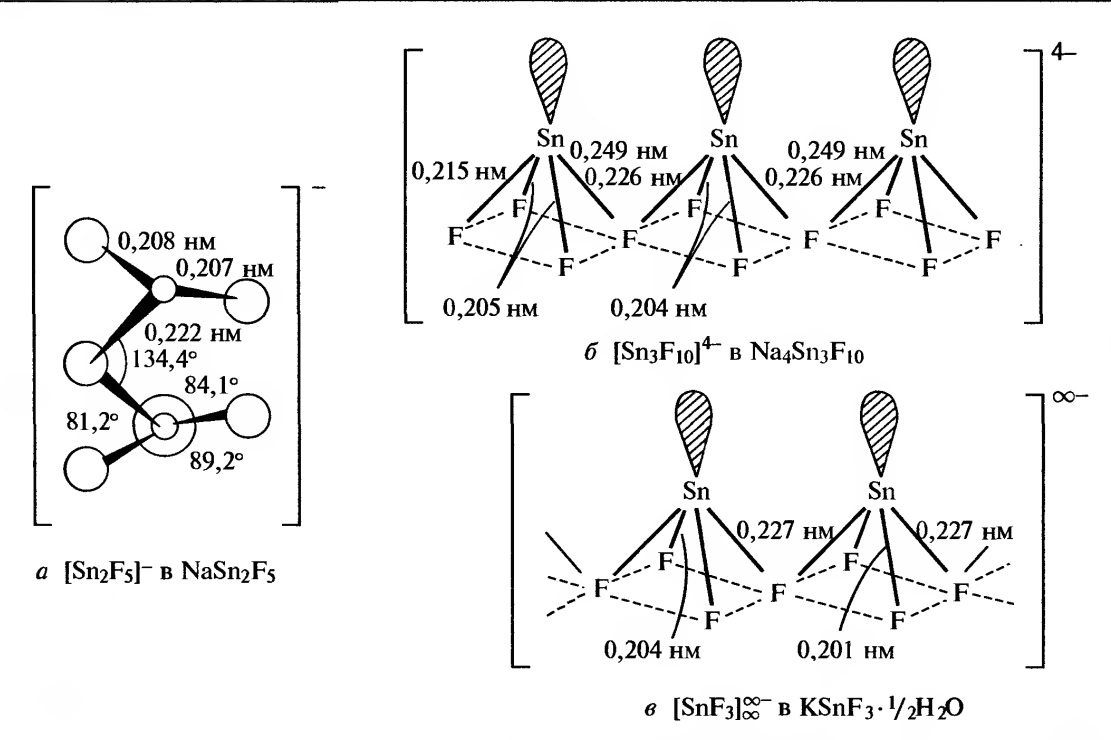


Рис. 10.4. Строение некоторых фторсодержащих комплексов Sn^{II}

рального фрагмента SnF_4^{2-}, связанного слабыми мостиковыми взаимодействиями с двумя терминальными группами SnF_3^-. В аналогичной системе с KF кристаллизуется соединение $KSnF_3 \cdot {}^1/_2H_2O$, в структуре которого квадратные пирамиды объединены мостиковыми связями в бесконечную цепь (рис. 10.4, *в*). (Основное применение SnF_2 находит в зубных пастах и различных стоматологических препаратах, он служит для предотвращения деминерализации зубов и развития кариеса.)

Тетрафторид SnF_4 описан на с. 359. Известно также несколько интересных соединений со смешанной валентностью, например Sn_3F_8 (т.е. $Sn_2^{II}Sn^{IV}F_8$), которое образуется при окислении растворов SnF_2 в безводной HF фтором, кислородом или даже SO_2 при комнатной температуре. Структура состоит из приблизительно правильных октаэдров $\{Sn^{IV}F_6\}$, соединенных мостиками в *транс*-положении с пирамидами $\{Sn^{II}F_3\}$, которые сами образуют цепь $Sn^{II}F$ (Sn^{IV}–F 0,196 нм, Sn^{II}–F 0,210, 0,217, 0,225 нм и слабое взаимодействие $Sn^{II} \cdots F$ 0,255–0,265 нм) [26]. Еще один пример — α-Sn_2F_6 (т.е. $Sn^{II}Sn^{IV}F_6$), который при 112 °C переходит в β-Sn_2F_6, а при 197 °C — в γ-Sn_2F_6. Исследования методом высокотемпературной нейтронографии [27] показали, что последняя фаза имеет упорядоченную структуру типа ReO_3 (т. 2, с. 379) с октаэдрической координацией атомами F атомов Sn обоих типов (Sn^{II}–F 0,229 нм, Sn^{IV}–F 0,186 нм). В β-фазе также октаэдрическая координация, а структура родственна ромбоэдрическому $LiSbF_6$.

Хлориды олова(II) также весьма сложны по строению (рис. 10.5). В газовой фазе $SnCl_2$ существует в виде уголковых молекул, но кристаллическое вещество (т. пл. 246 °C, т. кип. 623 °C) имеет слоистую структуру с цепями из сочлененных вершинами тригонально-пирамидальных групп $\{SnCl_3\}$. Дигидрат также имеет трехкоординационную структуру, причем только одна молекула H_2O непосредственно связана с атомом Sn^{II} (рис. 10.5, *в*). Нейтральные аквакомплексы образуют двойные слои; другие молекулы воды располагаются между ними и вместе с координированными молекулами H_2O формируют двумерную сетку из водородных связей (O–H···O 0,274, 0,279 и 0,280 нм) [28]. Если лиганд H_2O замещается ионом Cl^-, получается пирамидальный ион $SnCl_3^-$ (изоэлектронный $SbCl_3$), например в $CsSnCl_3$ (рис. 10.5, *г*). Этот ион, по-видимому, не склонен присоединять еще один лиганд. Так, было показано, что структура соединения $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ состоит из пирамидальных ионов $SnCl_3^-$ и «изолированных» ионов Cl^-, т.е. $K_2[SnCl_3]Cl \cdot H_2O$ с расстоянием Sn–Cl 0,259 нм и углом Cl–Sn–Cl ~85°. Взаимодействие $[Co(en)_3]Cl_3$ и $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в избытке HCl дает $[Co(en)_3]^{3+}[SnCl_3]^-(Cl^-)_2$. Однако реакция родственного комплекса $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $SnCl_2$ в водном растворе, содержащем HCl и NaCl, приводит к $[Co(NH_3)_6]^{3+}[SnCl_4]^{2-}(Cl^-)$, где анион $[SnCl_4]^{2-}$ имеет строение искаженной псевдотригональной бипирамиды (рис. 10.5, *д*), причем аксиальный угол Cl–Sn–Cl равен 164,7° [29]. Известен также мостиковый биядерный анион

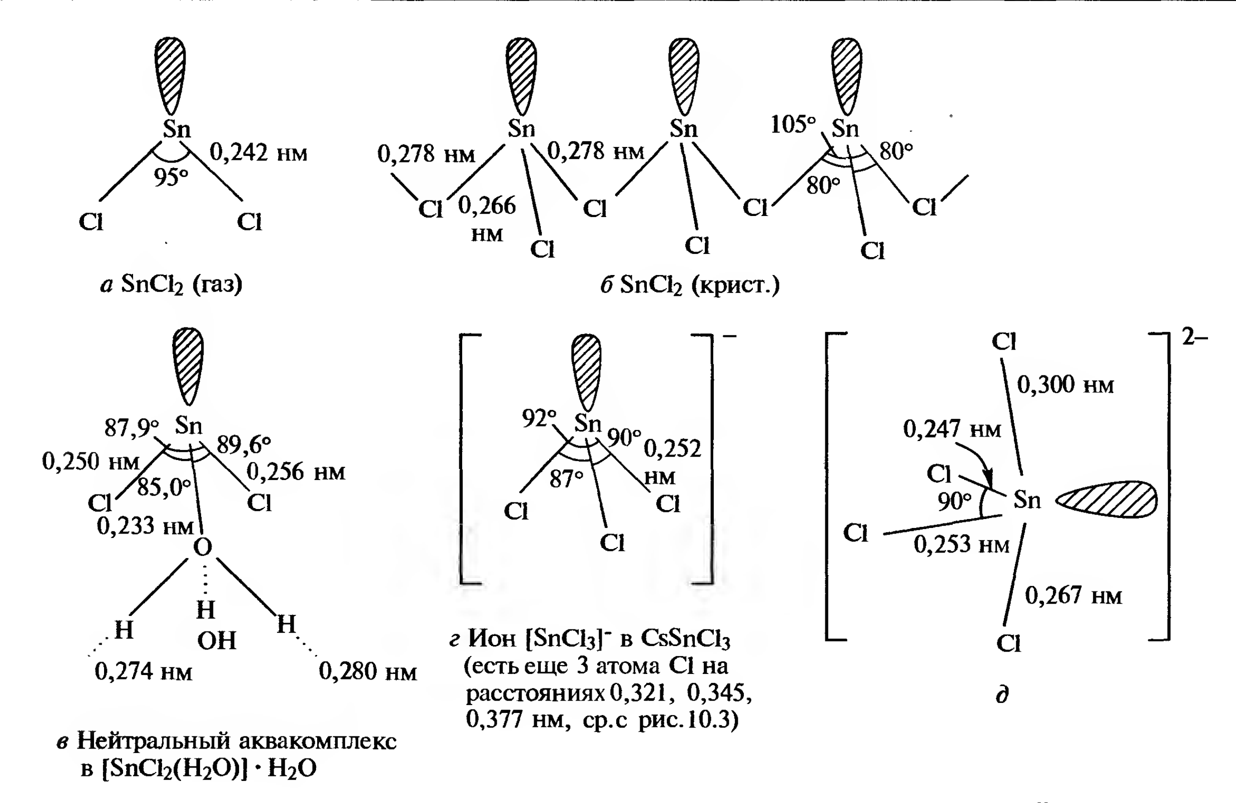


Рис. 10.5. Строение $SnCl_2$ и некоторых хлорсодержащих комплексов Sn^{II}

$[Sn_2Cl_5]^-$, т.е. $[Cl_2Sn(\mu\text{-}Cl)\ SnCl_2]^-$ [30], как в аналогичном ионе $[Sn_2F_5]^-$ (см. рис. 10.4, *а*). Благодаря свободной электронной паре $SnCl_3^-$ сам может действовать как лиганд; например, он может заменить PPh_3 у центрального атома Au в кластерном катионе $[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}$, при этом образуется $[Au_8(PPh_3)_7(SnCl_3)]^+$ [31]. Очень интересны также комплексы с краун-эфирами (с. 100), например $[Sn(18\text{-краун-}6)Cl]^+[SnCl_3]^-$, в котором катион содержит 7-координированный Sn^{II} в гексагонально-пирамидальном окружении [32].

$SnCl_2$ интересен не только своей структурой, он широко применяется как удобный мягкий восстановитель в кислой среде. Дигидрат $SnCl_2$ доступен в виде готового реактива, его используют в электролитических ваннах для лужения, в качестве сенсибилизатора при серебрении зеркал, для покрытия пластмасс и как стабилизатор аромата туалетного мыла. Безводный дихлорид олова можно получить или дегидратацией с использованием уксусного ангидрида, или прямым взаимодействием нагретого олова с сухим HCl.

Чистый $SnBr_2$ — это твердое вещество белого цвета (т. пл. 216 °С, т. кип. 620 °С) со слоистой структурой, однако детали последней неизвестны. Дибромид олова образует множество гидратов (например, $3SnBr_2 \cdot H_2O$, $2SnBr_2 \cdot H_2O$, $6SnBr_2 \cdot 5H_2O$), во всех этих соединениях координационное окружение Sn^{II} представляет собой искаженную тригональную призму из шести атомов Br, одна или две грани которой «накрыты» атомом Br или молекулой H_2O, третья грань остается свободной (по-видимому, потому, что в этом направлении располагается свободная электронная пара) [33]. Подобная псевдо-9-координационная структура характерна для $3PbBr_2 \cdot 2H_2O$. Напротив, в структуре $NH_4SnBr_3 \cdot H_2O$ атомы Sn^{II} окружены тетрагональными пирамидами из пяти атомов Br, причем пирамиды образуют цепи, сочленяясь ребрами оснований; Sn^{II} слегка приподнят над основанием пирамиды, расстояния $Sn\text{–}Br_{осн}$ составляют 0,304–0,350 нм, а $Sn\text{–}Br_{верш}$ 0,269 нм. Ионы NH_4^+ и молекулы воды располагаются рядами между цепями.

SnI_2 образуется в виде ярко-красных игольчатых кристаллов (т. пл. 316 °С, т. кип. 720 °С), когда олово нагревают с иодом в 2 М HCl. Структура дииодида олова уникальна. Одна треть атомов Sn имеет почти правильное октаэдрическое окружение в цепях, подобных структуре рутила (два расстояния Sn–I 0,3147 нм, четыре — 0,3174 нм, все углы близки к 90°); эти цепи, в свою очередь, соединены двойными цепями, в состав которых входят остальные атомы Sn, являющиеся семикоординационными (пять атомов I расположены с одной стороны на расстояниях 0,3004–0,3251 нм и два атома I более удаленные — 0,3718 нм) [34]. Следует особо отметить меньшее искажение октаэдрических позиций в этой структуре; этот факт служит приме-

ром следующего наблюдения: искажение обычно меньше в соединениях, содержащих тяжелые галогены и халькогены, поскольку в них свободная электронная пара на Sn^{II} может быть делокализована в низшей по энергии зоне кристалла. Соответственно SnTe — это металлоид с кубической структурой типа NaCl, а $CsSn^{II}Br_3$ имеет идеальную кубическую структуру перовскита (т. 2, с. 301) [35]; последнее соединение образует черные с металлическим блеском кристаллы, обладающие при комнатной температуре электропроводностью полуметалла ($\sim 10^3$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$), что, как полагают, объясняется заселенностью низкой по энергии зоны проводимости, сформированной в результате перекрывания «пустых» $t_2(5d)$-орбиталей брома. Примечательно, что структура $Cs_2Sn^{IV}Br_6$ очень похожа на структуру $CsSn^{II}Br_3$ (т.е. $Cs_2Sn^{II}{}_2Br_6$), в которой занята лишь половина позиций Sn; первое из этих соединений представляет собой белое непроводящее вещество, так как отсутствуют несвязывающие электроны с высокой энергией, которые могли бы заполнить зону проводимости. Аналогично вещества желтого цвета $CsSn^{II}I_3$, $CsSn_2^{II}Br_5$, $Cs_4Sn^{II}Br_6$ и различные по составу соединения системы $CsSn_2^{II}X_5$ (X = Cl, Br) при нагревании превращаются в черные металлоиды, и даже желтый моноклинный $CsSnCl_3$ (рис. 10.5, *г*) при 90 °С переходит в темное вещество с кубической структурой перовскита. При растворении SnX_2 в водном HX образуются пирамидальные ионы SnX_3^-; путем подбора соответствующей смеси галогенидов с последующей экстракцией диэтиловым эфиром были получены и исследованы методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{119}Sn все 10 анионов тригалогеностаннатов(II) $[SnCl_xBr_yI_z]^-$ $(x + y + z = 3)$ [36].

Галогениды олова(IV) менее необычны. SnF_4 (получаемый действием безводного HF на $SnCl_4$) — чрезвычайно гигроскопичное белое кристаллическое вещество, которое возгоняется выше 700 °С. SnF_4 (в отличие от CF_4, SiF_4 и GeF_4) обладает полимерной структурой с октаэдрической координацией атомов Sn; структурные фрагменты $\{SnF_6\}$ объединены в плоские слои путем сочленения по ребрам, лежащим в экваториальной плоскости ($Sn{-}F_\mu$ 0,202 нм), при этом остальные два терминальных атома F находятся в *транс*-положении выше и ниже атома Sn ($Sn{-}F_t$ 0,188 нм). Остальные галогениды SnX_4 можно получить прямым взаимодействием простых веществ, они представляют собой летучие жидкости или твердые вещества, состоящие из тетраэдрических молекул. Сходство с тетрагалогенидами кремния и германия очевидно. Все соединения легко гидролизуются, однако из кислых растворов можно выделить некоторые гидраты, например $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, $SnBr_4 \cdot 4H_2O$. Известен широкий спектр комплексов тетрагалогенидов олова с разнообразными органическими и неорганическими лигандами, в частности 6-координационные *цис*- и *транс*-L_2SnX_4 и редкие комплексы состава 1 : 1 $LSnX_4$. Стереохимия комплексов изучалась ИК и мёссбауэровской спектроскопией и, когда это было возможно, проводился рентгеноструктурный анализ. Октаэдрические комплексы SnX_6^{2-} (X = Cl, Br, I) также хорошо изучены в сочетании с различными катионами. Пятикоординационные тригонально-бипирамидальные комплексы менее характерны для Sn^{IV}, однако были обнаружены $SnCl_5^-$ и $Me_2SnCl_3^-$. В спироциклическом дитиолатном комплексном анионе $[(MeC_6H_3S_2)_2SnCl]^-$ методом рентгеноструктурного анализа было найдено необычное координационное окружение Sn^{IV} в виде квадратной пирамиды: атом Cl занимает апикальную позицию, а атом Sn располагается немного выше плоскости четырех атомов S (среднее значение угла Cl–Sn–S 103°) [37]. Подобная геометрия была обнаружена у Si^{IV} (с. 315) и Ge^{IV} в $[(C_6H_4O_2)_2GeCl]^-$.

Свойство	SnF_4	$SnCl_4$
Цвет	Белый	Бесцветный
Т. пл., °С	–	–33,3
Т. кип., °С	~705 (возг.)	114
Плотность (*T*, °С), $г \cdot см^{-3}$	4,78 (20°)	2,234 (20°)
Sn–X, нм	0,188, 0,202	0,231

Свойство	$SnBr_4$	SnI_4
Цвет	Бесцветный	Коричневый
Т. пл., °С	31	144
Т. кип., °С	205	348
Плотность (*T*, °С), $г \cdot см^{-3}$	3,340 (35°)	4,56 (20°)
Sn–X, нм	0,244	0,264

Галогениды свинца

В соответствии с отмеченной выше закономерностью дигалогениды PbX_2 намного устойчивее термически и химически, чем тетрагалогениды PbX_4. Действительно, среди последних устойчив только PbF_4 (желтое вещество с т. пл. 600 °С); $PbCl_4$ (желтая маслянистая жидкость, т. пл. –15 °С) устойчив лишь ниже 0 °С, выше 50 °С разлагается на $PbCl_2$ и Cl_2; $PbBr_4$ еще менее устойчив, а существование PbI_4 весьма сомнительно (ср. с TlI_3, с. 228). Устойчивость Pb^{IV} значительно выше в координационных соединениях. Так, прямое хлорирование $PbCl_2$ в водном растворе HCl с последующим добавлением хлорида щелочного металла дает устойчивые желтые соли M_2PbCl_6 (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4), которые служат удобным источником Pb^{IV}. Напротив,

дигалогениды PbX_2 — устойчивые кристаллические соединения, которые легко получаются в виде нерастворимых осадков при обработке любой растворимой в воде соли Pb^{II} соответствующим галогеноводородом или галогенидом. Как и в случае олова, первые две энергии ионизации свинца очень близки к соответствующим величинам для Mg; более того, радиус Pb^{II} при КЧ 6 (0,119 нм) практически равен радиусу Sr^{II} (0,118 нм), и влияние свободной электронной пары на структуры проявляется в меньшей степени. Так, α-PbF_2, $PbCl_2$ и $PbBr_2$ образуют бесцветные ромбические кристаллы, в которых Pb^{II} окружен девятью атомами X по вершинам трехшапочной тригональной призмы. На самом деле девять атомов X не эквидистантны: семь из них расположены ближе к атому Pb, а два — несколько дальше. Такая координация (7+2) характерна для структур BaX_2 (X = Cl, Br, I), $EuCl_2$, CaH_2 и т.д. (см. также гидраты бромида олова(II), с. 358).

Высокотемпературная β-форма PbF_2 имеет кубическую структуру типа флюорита (CaF_2) с 8-координированным атомом Pb^{II}. PbI_2 (желтое вещество) обладает слоистой гексагональной структурой типа CdI_2. Подобно многим галогенидам тяжелых металлов $PbCl_2$ и $PbBr_2$ относятся к фоточувствительным материалам: под действием видимого или УФ излучения выделяется металлический Pb. PbI_2 — фотопроводник, он разлагается при освещении зеленым светом (λ_{max} = 494,9 нм). Были получены и исследованы многие смешанные галогениды, например PbFCl, PbFBr, PbFI, $PbX_2 \cdot 4PbF_2$ и т.д. PbFCl имеет характерную тетрагональную слоистую структуру, в которой часто кристаллизуются соединения, содержащие крупный катион и два аниона разного размера [38]; на низкой растворимости PbFCl в воде (37 мг в 100 $см^3$ при 25 °С) основан гравиметрический метод определения фтора. Интересно также отметить, что на примере PbF_2 впервые была обнаружена ионная проводимость раствора кристаллического соединения (М. Фарадей, 1838 г.).

Свойство	PbF_2	$PbCl_2$
Т. пл., °С	818	500
Т. кип., °С	1290	953
Плотность, $г \cdot см^{-3}$	8,24 (α), 7,77 (β)	5,85
Растворимость в H_2O (T, °С), мг в 100 $см^3$	64 (20°)	670 (0°) 3200 (100°)

Свойство	$PbBr_2$	PbI_2
Т. пл., °С	367	400
Т. кип., °С	916	860–950 (разлаг.)
Плотность, $г \cdot см^{-3}$	6,66	6,2
Растворимость в H_2O (T, °С), мг в 100 $см^3$	455 (20°) 4710 (100°)	44 (0°) 410 (100°)

Pb^{II}, по-видимому, образует комплексы, поразительно разнообразные по стехиометрии, однако структурные данные, как правило, отсутствуют. Cs_4PbX_6 (X = Cl, Br, I) имеет структуру типа K_4CdCl_6 с дискретными ионами $[Pb^{II}X_6]^{4-}$. В $CsPb^{II}X_3$ у атома Pb также октаэдрическая координация (перовскитоподобная структура, см. т. 2, с. 301), однако иногда наблюдается заметное искажение, как в желтой низкотемпературной форме $CsPbI_3$, которая имеет структуру NH_4CdCl_3 с тремя разными расстояниями Pb–I: 0,301, 0,325 и 0,342 нм. Следует отметить желто-оранжевое кристаллическое соединение суммарного состава $[Co(en)_3PbCl_5 \cdot 1,5H_2O]$, которое в действительности содержит необычный цепочечный анион $[Pb_2Cl_9]_n^{5n-}$ и должно быть записано как $[Co(en)_3]_2[Pb_2Cl_9]Cl \cdot 3H_2O$ [40]. Известно также много тройных соединений, например $Pb^{II}_{13}O_{10}Br_6$ [41].

10.3.3. Оксиды и гидроксиды

Монооксид германия GeO получается в виде желтого сублимата, если порошкообразные Ge и GeO_2 нагреть до 1000 °С, дальнейшее нагревание при 650 °С приводит к темно-коричневому кристаллическому GeO. Данное соединение можно также получить дегидратацией $Ge(OH)_2$ (с. 355), однако оба соединения не изучены достаточно подробно. Они являются восстановителями; GeO выше 700 °С быстро диспропорционирует на Ge и GeO_2. Диоксид GeO_2 изучен намного лучше; в целом по химическим свойствам оксиды Ge^{IV} и Si^{IV} очень похожи. Так, гексагональная форма GeO_2 имеет 4-координационную структуру β-кварца (с. 323), тетрагональная форма GeO_2 обладает 6-координационной рутилоподобной структурой стишовита (с. 323), а стеклообразный GeO_2 напоминает SiO_2 в аналогичном состоянии. Были получены германиевые аналоги всех основных типов силикатов и алюмосиликатов (с. 326–338). Be_2GeO_4 и Zn_2GeO_4 имеют соответственно структуры фенакита и виллемита с «изолированными» частицами $\{GeO_4\}$; Sc_2GeO_7 кристаллизуется в структуре тортвейтита; $BaTiGe_3O_9$ содержит циклические ионы, подобные тем, что присутствуют в бенитоите, а цепочечная структура $CaMgGe_2O_6$ похожа на структуру диопсида. Более того, две кристаллические модификации Ca_2GeO_4 изоструктурны двум модификациям Ca_2SiO_4, а Ca_3GeO_5 кристаллизуется по крайней мере в четырех из известных форм Ca_3SiO_5. Химические реакции, в которых участвуют два ряда соединений, также очень похожи.

Монооксид олова SnO существует в нескольких модификациях. Наиболее известная иссиня-черная

тетрагональная форма образуется при щелочном гидролизе солей Sn^{II} до гидратированного оксида с последующей дегидратацией в отсутствие воздуха. Ее структура состоит из квадратно-пирамидальных фрагментов $\{SnO_4\}$, образуюших параллельные слои, атомы Sn^{II} занимают апикальные положения и размещаются поочередно выше или ниже слоя из атомов O (рис. 10.6). Расстояние Sn–Sn между атомами олова из соседних слоев равно 0,370 нм, что очень близко к соответствующей величине для β-Sn (с. 351). Структуру можно также описать как структуру флюорита, в которой отсутствует половина анионных слоев. При нагревании белого гидратированного оксида образуется метастабильная красная модификацмя SnO; она, по-видимому, имеет аналогичную структуру и может быть превращена в иссиня-черную форму нагреванием, действием давления, обработкой сильной щелочью или просто посредством контакта с устойчивой формой. Обе формы окисляются до SnO_2 при нагревании на воздухе до ~300 °C, но при нагревании в отсутствие O_2 соединение диспропорционирует подобно GeO. Были получены различные оксиды, содержащие Sn в смешанной степени окисления, наиболее подробно изучен Sn_3O_4, т.е. $Sn_2^{II}Sn^{IV}O_4$.

Оксид и гидроксид олова(II) амфотерны; они легко растворяются в водных растворах кислот с образованием Sn^{II} или соответствующих комплексов и в щелочах, давая пирамидальные ионы $Sn(OH)_3^-$; при промежуточных значениях pH образуются конденсированные частицы типа $[(OH)_2SnOSn(OH)_2]^{2-}$, $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$ и т.п. Гидратированный оксид обычно по составу близок к формуле $3SnO \cdot H_2O$; методом рентгеноструктурного анализа было показано, что он содержит псевдокубические кластеры Sn_6O_8, подобные $Mo_6Cl_8^{4+}$ (т. 2, с. 355), с восьмью атомами O, расположенными над центрами граней октаэдра Sn_6, между собой кластеры объединены водородными связями; в целом получается формула $Sn_6O_8H_4$. Можно считать, что данное соединение образуется путем депротонирования и конденсации двух ионов $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$ при увеличении pH:

$$2[Sn_3(OH)_4]^{2+} + 4OH^- \longrightarrow [Sn_6O_8H_4] + 4H_2O$$

(Гидролиз солей Pb^{II} приводит к другим структурам, см. с. 371.) Маловероятно, что можно получить чистый $Sn(OH)_2$ из водных растворов, однако его можно получить в виде белого аморфного вещества посредством безводного синтеза с использованием металлоорганических реагентов [42]:

$$2Me_3SnOH + SnCl_2 \xrightarrow{\text{ТГФ}} Sn(OH)_2 + 2Me_3SnCl$$

Касситерит SnO_2 — главная оловянная руда; он кристаллизуется в структуре рутила (т. 2, с. 299). SnO_2 нерастворим в воде и разбавленных кислотах или щелочах, но легко растворяется в расплавах щелочей, образуя станнаты $M_2^ISn(OH)_6$. Напротив, водные растворы солей олова(IV) при гидролизе дают белый осадок гидратированного оксида Sn^{IV}, который легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах, демонстрируя амфотерные свойства олова(IV). Соединение $Sn(OH)_4$ неизвестно; высушиванием геля при 110 °C можно получить соединение $SnO_2 \cdot H_2O$; дальнейшая дегидратация при температуре ~600 °C приводит к кристаллическому SnO_2. Аналогично термическая дегидратация $K_2[Sn(OH)_6]$, т.е. «$K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$», дает последовательно $K_2SnO_3 \cdot H_2O$, $3K_2SnO_3 \cdot 2H_2O$ и, наконец, безводный K_2SnO_3. Последнее соединение также образуется при нагревании K_2O со SnO_2; меняя

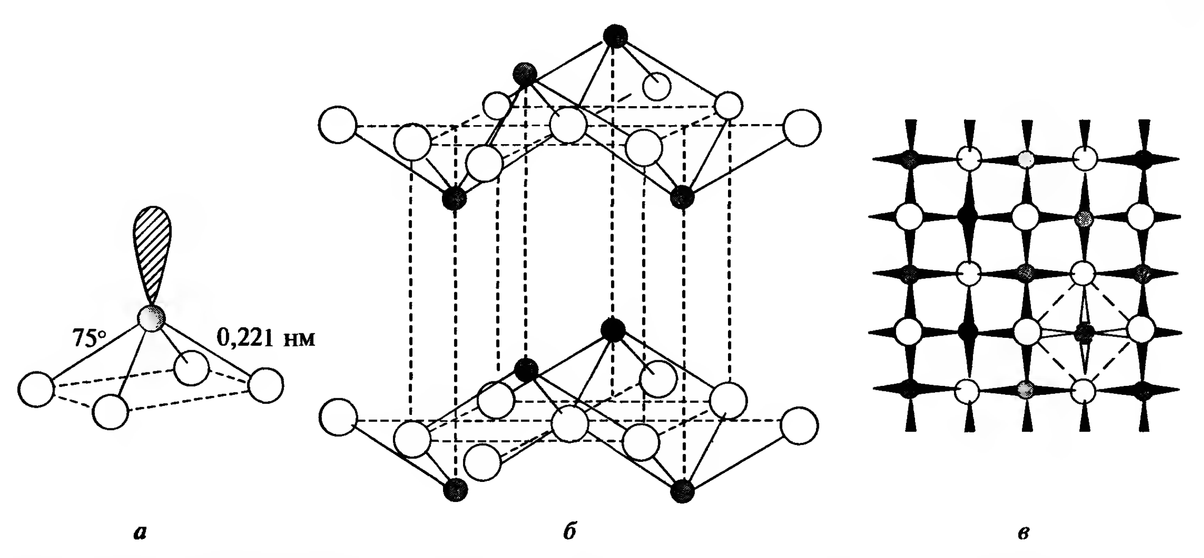
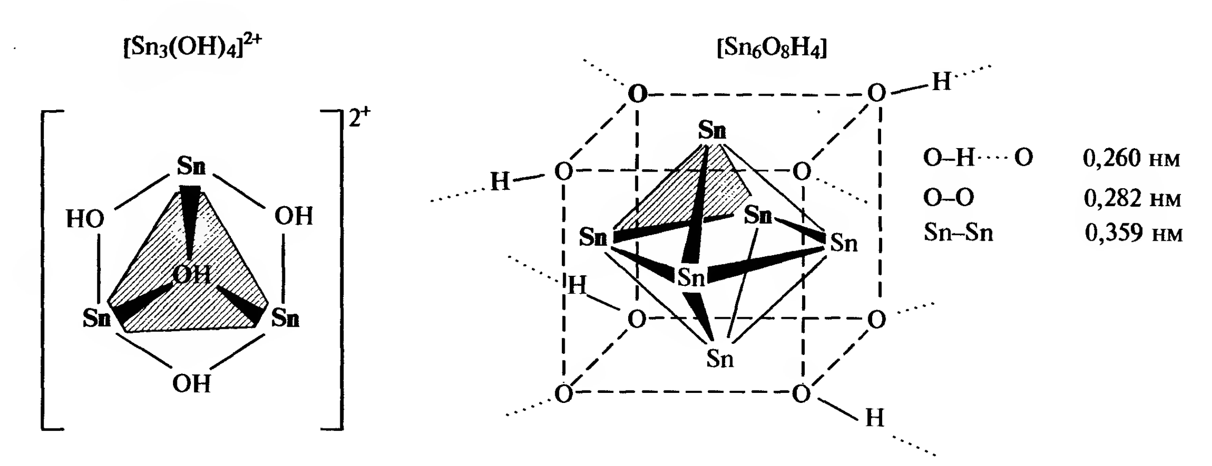


Рис. 10.6. Структура тетрагонального SnO (и PbO): *а* — квадратная пирамида $\{:SnO_4\}$; *б* — расположение пирамид в слоях; *в* — изображение плоскости отдельного слоя



соотношение реагентов, можно получить K_4SnO_4 и $K_2Sn_3O_7$. Структура K_2SnO_3 состоит из цепей $\{SnO_3\}$, образованных сочлененными по ребрам тетрагональными пирамидами $\{SnO_5\}$ (рис. 10.7); таким образом, КЧ Sn^{IV} равно 5, а не 6. Структура бесцветного соединения $RbNa_3SnO_4$, образующегося при нагревании RbSn и Na_2O_2 до 750°С, содержит тетраэдрические фрагменты SnO_4^{4-} (Sn–O 0,196 нм); так же кристаллизуются $NaLi_3SiO_4$ и $NaLi_3GeO_4$ [43]. Промышленное применение оксида и других соединений олова(IV) рассмотрено в дополнении 10.3.

Много споров идет о числе, составе и структуре оксидов свинца. PbO существует в виде тетрагональной красной формы (глет), устойчивой при комнатной температуре, и ромбической желтой формы (массикот), устойчивой выше 488 °С. Глет (т. пл. 897 °С, d = 9,355 г · см$^{-3}$) — наиболее важный оксид свинца и наиболее широко применяемое его неорганическое соединение (см. дополнение 10.4); его получают взаимодействием расплавленного свинца с воздухом или O_2 при температуре выше 600 °С; глет кристаллизуется в структуре SnO (с. 361, Pb–O 0,230 нм). Массикот (d = 9,642 г · см$^{-3}$)

Дополнение 10.3. Промышленное применение соединений олова

Оксид олова(IV) широко применяется в производстве керамики как глушитель для глазури и эмали. Поскольку SnO_2 не растворяется (или точнее, медленно растворяется) в стеклах и глазурях, он также служит основой для пигментов, например: SnO_2/V_2O_5 — желтые, SnO_2/Sb_2O_5 — серо-голубые, SnO_2/Cr_2O_3 — розовые. Цвет последних может меняться от нежного бледно-розового до темно-бордового, возможно, в них происходит замещение атомов Sn^{IV} атомами Cr^{III} и появление вакансий ионов кислорода, т.е. $[Sn^{IV}_{1-2x}Cr^{III}_{2x}O^{-II}_{2-x}(\square_)_x]$. Напротив, в глазурях с оксидами ванадия и сурьмы, вероятно, происходит восстановительное замещение без образования вакансий, например $[Sn^{IV}_{1-3x}Sn^{II}_{x}Sb^{V}_{2x}O_2^{-II}]$. На производство глазури для керамики ежегодно расходуется ~3500 т диоксида олова(IV).

Пары $SnCl_4$ используют для придания жесткости только что изготовленным стеклянным бутылкам за счет осаждения невидимой прозрачной пленки SnO_2 (< 0,1 мкм), который затем внедряется в поверхностную структуру стекла. При этом повышается прочность стекла и улучшается сопротивлению истиранию, поэтому бутылки можно делать более легкими без снижения качества. Если толщина слоя SnO_2 близка к длине волны видимого света (0,1–1 мкм), возникает эффект интерференции и стекло приобретает радужность. Более толстые пленки дают слои, обладающие электропроводностью; после легирования ионами Sb или F их можно использовать как материал для электродов, электролюминесцентных устройств (для панелей и индикаторов, применяемых в условиях низкой освещенности в авиации, кинотеатрах и т.п.), флуоресцентных ламп, антистатического стеклянного покрытия, прозрачных трубчатых печей, не подвергающейся обледенению поверхности крыльев (в самолетостроении) и т.д. Кроме того, такие толстые пленки способны отражать существенную долю ИК (теплового) излучения, оставаясь прозрачными для видимого света; они находят применение для теплоизоляции окон.

Следует отметить использование оксидов олова в качестве гетерогенных катализаторов. Наиболее давно и широко применяемые системы — это основанные на смешанном оксиде олова—ванадия катализаторы для окисления ароматических соединений (бензола, толуола, ксилола, нафталина) в процессе производства органических кислот и их ангидридов. Позже смешанные оксиды олова и сурьмы нашли применение для селективного окисления и окислительного аммонолиза пропилена до акролеина, акриловой кислоты и акрилонитрила.

Соединения олова также играют важную роль в промышленности в качестве гомогенных катализаторов. $SnCl_4$ уже много десятилетий используется как катализатор в реакциях Фриделя–Крафтса (гомогенное ацилирование, алкилирование и циклизация). Наибольшее применение в производстве нашли соли олова(II) органических кислот (ацетат, оксалат, олеат, стеарат, октаноат) в качестве гомогенных катализаторов вулканизации силиконовых каучуков и, что важнее, получения пенополиуретана. Только на последние цели расходуется ежегодно свыше 1000 т катализаторов на основе соединений олова.

Применение оловоорганических соединений (т.е. соединений, содержащих хотя бы одну связь Sn–C) обсуждается в дополнении 10.5.

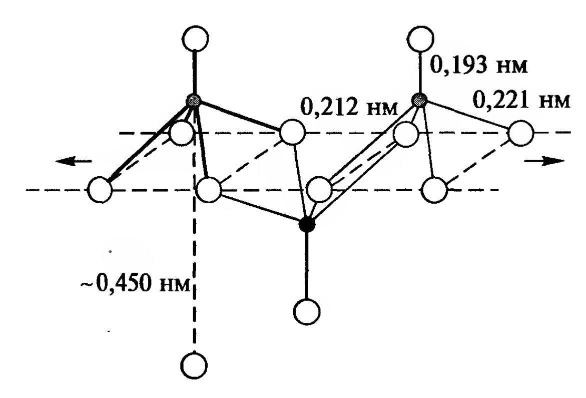


Рис. 10.7. Цепь $\{SnO_3\}$ в структуре K_2SnO_3 (и K_2PbO_3)

обладает искаженной структурой того же типа. Оксид свинца в смешанной степени окисления Pb_3O_4 (свинцовый сурик, $d = 8{,}924$ г·см$^{-3}$) получают нагреванием PbO на воздухе в отражательной печи при 450–500 °C, он находит широкое применение в качестве пигмента и грунтовки (см. дополнение 10.4). Структура Pb_3O_4 (рис. 10.8) содержит цепи из октаэдров $Pb^{IV}O_6$ (Pb–O 0,214 нм), сочлененных противоположными ребрами; цепи объединены атомами Pb^{II}, которые имеют КЧ 3 и пирамидально координированы тремя атомами O (два расстояния Pb^{II}–O 0,218 нм, одно — 0,213 нм). Диоксид свинца при нормальных условиях существует в виде темно-коричневого PbO_2(I) с тетрагональной структурой рутила (Pb^{IV}–O 0,218 нм, $d = 9{,}643$ г·см$^{-3}$); существует также черная орторомбическая полиморфная модификация высокого давления PbO_2(II) ($d = 9{,}773$ г·см$^{-3}$).

При нагревании PbO_2 на воздухе он разлагается по следующей схеме [44]:

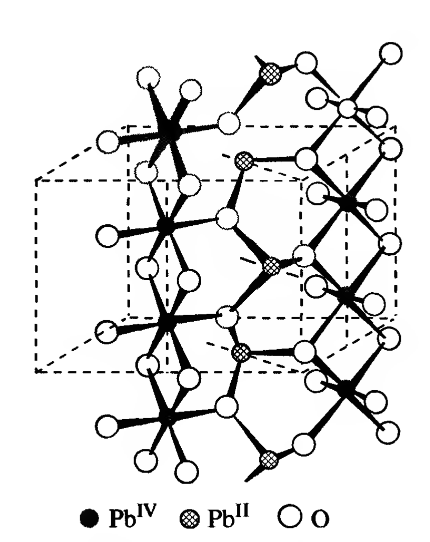


Рис. 10.8. Часть кристаллической структуры Pb_3O_4, показывающая цепи из сочлененных по ребрам октаэдров $Pb^{IV}O_6$, объединенные пирамидами $Pb^{II}O_3$; среднее значение угла O–Pb^{II}–O равно 76°, как в PbO

$$PbO_2 \xrightarrow{293\,°C} Pb_{12}O_{19} \xrightarrow{351\,°C} Pb_{12}O_{17} \xrightarrow{374\,°C} Pb_3O_4 \xrightarrow{605\,°C} PbO$$

Сесквиоксид Pb_2O_3 может быть получен в виде черных моноклинных кристаллов ($d = 10{,}046$ г·см$^{-3}$) разложением PbO_2 (или PbO) при 580–620 °C и давлении кислорода 1,4 кбар. В этом соединении атомы Pb^{II} расположены между слоями искаженных октаэдров $Pb^{IV}O_6$ (среднее значение расстояний Pb^{IV}–O 0,218 нм) с тремя расстояниями Pb^{II}–O в интервале 0,231–0,241 нм и тремя в интервале 0,254–0,300 нм. Соединение $Pb_{12}O_{19}$ (т.е. $PbO_{1,583}$) образует моноклинные темно-коричневые или черные кристаллы, которые имеют псевдокубическую дефектную структуру флюорита с десятью упорядоченными анионными вакансиями в соответствии с формулой $[Pb_{24}O_{38}(\square)_{10}]$; вариации в составе обнаружены не были. Напомним, что PbO можно рассматривать как дефектную структуру флюорита, в которой пропущен каждый второй слой атомов O в плоскости (001) (с. 361), т.е. $[Pb_{24}O_{24}(\square)_{24}]$. Разумно предположить, что анионные вакансии в $[Pb_{24}O_{38}(\square)_{10}]$ также располагаются в слоях через один, хотя и не ясно, почему структура не демонстрирует изменчивость состава. Последующее нагревание выше 350 °C (или осторожное окисление PbO) приводит к $Pb_{12}O_{17}$ (т.е. $PbO_{1,47}$), который также представляет собой стехиометрически упорядоченную дефектную структуру флюорита $[Pb_{24}O_{34}(\square)_{14}]$. Однако окисление этой фазы при возрастающем давлении O_2 приводит к нестехиометрической фазе с составом в интервале между $PbO_{1,42}$ и $PbO_{1,57}$; здесь, по-видимому, наблюдается квазислучайное распределение анионных вакансий [45].

Свинец не образует простой гидроксид $Pb(OH)_2$ (ср. со $Sn(OH)_2$, с. 361). Увеличение pH растворов солей Pb^{II} приводит к гидролизу и конденсации (см. $[Pb_6O(OH)_6]^{4+}$ на с. 371).

10.3.4. Производные оксокислот

Соли германия с оксокислотами обычно неустойчивы и не представляют научного и промышленного интереса. Тетраацетат $Ge(OAc)_4$ выпадает в виде белых игольчатых кристаллов (т. пл. 156 °C), если $GeCl_4$ обработать TlOAc в уксусном ангидриде и полученный раствор сконцентрировать при пониженном давлении и охлаждении. Неустойчивый сульфат $Ge(SO_4)_2$ образуется при нагревании до 160 °C $GeCl_4$ и SO_3 в запаянной трубке:

$$GeCl_4 + 6SO_3 \longrightarrow Ge(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2$$

Дополнение 10.4. Оксиды свинца [9, 10]

Оксид PbO (красного, оранжевого или желтого цвета в зависимости от метода получения) — амфотерное соединение и легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах. Он широко используется в производстве стекла, так как стёкла с высоким содержанием свинца обладают большой плотностью, меньшей теплопроводностью, высоким показателем преломления (и, следовательно, лучшим блеском), высокой устойчивостью и прочностью. Замещение очень подвижных ионов щелочных металлов на ионы Pb приводит к увеличению электрической емкости стекла и делает ее близкой к соответствующему значению для слюды. PbO также используют для получения устойчивых глазури для керамики и эмали для стекла (ср. со SnO_2, с. 362). Кроме того PbO в больших количествах идет на изготовление электрических аккумуляторов (в виде глета или «черного оксида», т.е. PbO + Pb). Электроды аккумуляторов представляют собой инертные пластины (подложки), на которые нанесена паста PbO/H_2SO_4. На положительном электроде (аноде) PbO окисляется до PbO_2, а на отрицательном (катоде) — PbO восстанавливается до Pb. И, наконец, PbO применяется в производстве пигментов (с. 350).

Свинцовый сурик (Pb_3O_4) производится ежегодно в количестве 20 тыс. т и используется в основном как покрытие для защиты чугуна и стали от коррозии (см. окислительно-восстановительные потенциалы). Кроме того Pb_3O_4 находит применение в производстве свинцового стекла и керамической глазури, а также в качестве активатора, вулканизатора и пигмента в производстве натуральных и искусственных каучуков и пластмассы.

PbO_2 — сильный окислитель; помимо того что он образуется в свинцовых аккумуляторах, его получают независимо для применения в качестве окислителя в производстве химических реактивов, красок, спичек и пиротехнических изделий. PbO_2 также используют в больших количествах как вулканизатор для сульфидных полимеров и в высоковольтных молниеотводах. Поскольку состояние Pb^{IV} неустойчиво, PbO_2 при обработке кислотами дает соли Pb^{II}, при этом выделяется O_2:

$$PbO_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{нагревание}} PbSO_4 + H_2O + {}^1/_2O_2$$

$$PbO_2 + 2HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2O + {}^1/_2O_2$$

Теплая HCl реагирует аналогичным образом, однако в холодной образуется $PbCl_4$. В промышленных масштабах PbO_2 получают окислением Pb_3O_4 в щелочной суспензии хлором, технический продукт продают в виде 90-килограммовых цилиндров.

Смешанные оксиды Pb^{IV} с другими металлами также находят разнообразное применение в промышленности. Обычно их получают нагреванием PbO_2 (или PbO) на воздухе с соответствующим оксидом, гидроксидом или солью оксокислоты, причем, какой именно продукт образуется, зависит от соотношения исходных веществ и их стехиометрии, например $M^{II}Pb^{IV}O_3$, $M_2^{II}Pb^{IV}O_4$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba). $CaPbO_3$ все шире заменяет Pb_3O_4 в качестве защитного антикоррозионного покрытия для стали. Смешанные оксиды Pb^{II} также находят применение. Ферримагнитные оксиды с общей формулой $PbO \cdot nFe_2O_3$ (n = 6, 5, 2,5, 1, 0,5) могут быть получены прямой реакцией, но они не столь технологически важны, как твердый феррит $BaFe_{12}O_{19}$. Напротив, сегнетоэлектрические характеристики (с. 62) некоторых смешанных оксидов Pb^{II} вызывают большой интерес. Многие из этих оксидов имеют искаженную структуру типа перовскита (т. 2, с. 301), в том числе желтый $PbTiO_3$ (сегнетоэлектрик ниже 490°С), бесцветный $PbZrO_3$ (ниже 230 °С) и $PbHfO_3$ (215 °С, антисегнетоэлектрик). Другие смешанные оксиды кристаллизуются в тетрагональной структуре вольфрамовой бронзы (т. 2, с. 349), среди них $PbNb_2O_6$ (сегнетоэлектрик ниже 560 °С), $PbTi_2O_6$ (~215 °С). Свойства и применения твердых сегнетоэлектриков обсуждались на с. 62, у многих сегнетоэлектриков, содержащих Pb^{II}, точки Кюри лежат достаточно высоко, что делает их особенно полезными для эксплуатации при повышенных температурах.

Известно множество солей Sn^{II} и Sn^{IV} с оксокислотами и ряд основных солей. Безводный нитрат $Sn(NO_3)_2$ не получен, но основную соль $Sn_3(OH)_4(NO_3)_2$ можно получить взаимодействием гидратированного оксида олова(II) с водным раствором HNO_3. Соединение, видимо, содержит олигомерные катионы $[Sn(OH)_4]^+$ (см. рис. на с. 362). Нитрат олова(IV) $Sn(NO_3)_4$ можно синтезировать взаимодействием $SnCl_4$ с N_2O_5, $ClNO_3$ или $BrNO_3$ в отсутствие воды; он легко окисляет или нитрует органические соединения, возможно, благодаря выделению реакционноспособных радикалов NO_3. Описаны многие фосфаты и фосфатные комплексы, содержащие Sn^{II} ($Sn(PO_4)_2$, $SnHPO_4$, $Sn(H_2PO_4)_2$, $Sn_2P_2O_7$, $Sn(PO_3)_2$) и Sn^{IV} ($Sn_2O(PO_4)_2$, $Sn_2O(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$, SnP_4O_7, $KSn(PO_4)_3$, $KSnOPO_4$, $Na_2Sn(PO_4)_2$). Следует отметить гипофосфит олова(IV) $Sn(H_2PO_2)_4$, поскольку он содержит Sn^{IV} в присутствии такого сильного восстановителя, как гипофосфит-анион. Предполагают, что выделение $Sn(H_2PO_2)_4$ (бесцветные кристаллы) при пропускании O_2 через раствор SnO в гипофосфористой кислоте $H_2PO(OH)$ обусловлено кинетическими факторами и низкой растворимостью продукта.

Обработка SnO_2 горячей разбавленной H_2SO_4 дает гигроскопичный дигидрат $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Среди солей Sn^{II} $SnSO_4$ (устойчивое бесцветное соединение) — наиболее удобный лабораторный источник Sn^{II}, не загрязненного Sn^{IV}; сульфат Sn^{II} легко получить, вытесняя медь из водных растворов $CuSO_4$ металлическим оловом. Ранее считали, что $SnSO_4$ изоструктурен $BaSO_4$, но это маловероятно, так как катионы сильно различаются по размерам и к тому же Sn^{II} склонен к образованию искаженных структур. В настоящее время известно, что $SnSO_4$ содержит группы $\{SO_4\}$, объединенные в каркас связями O–Sn–O, причем атом Sn пирамидально координирован тремя атомами O (Sn–O 0,226 нм, углы

O–Sn–O 77–79°). Другие расстояния Sn–O намного больше (в интервале 0,295–0,334 нм) [46]. Известны также гидроксосульфат и оксосульфат Sn^{II}:

$$3Sn^{II}SO_4(aq) \xrightarrow{NH_3(aq)} [Sn_3^{II}(OH)_2O(SO_4)]$$

$$\xrightarrow{230\,°C} [Sn_3^{II}O_2SO_4]$$

Интересны структуры оксалатов SnC_2O_4 и $K_2Sn(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ [47], напоминающие тетрагональный оксид SnO (рис. 10.6). В металлоорганическом сульфате олова(IV) $(Me_3Sn)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ Sn^{IV} имеет тригонально-бипирамидальную координацию с атомами O в аксиальных позициях, т.е. $[H_2O{-}SnMe_3{-}(\mu{-}OSO_2O){-}SnMe_3{-}OH_2]$; водородные связи между двумя немостиковыми атомами O сульфатных групп и молекулами воды соседних фрагментов образуют трехмерную сетку [48]. В общем продукт, получающийся при термическом разложении солей Sn^{II} и оксокислот, определяется координационной способностью аниона оксокислоты. В случае таких сильных лигандов, как формиат, ацетат и фосфит, образуются соединения Sn^{II} (часто SnO), если же анионы являются слабыми лигандами (например, сульфат, нитрат), происходит окисление до SnO_2:

Сильные лиганды

$$2Sn(HCO_2)_2 \xrightarrow{200\,°C} 2SnO + H_2CO + CO_2$$

$$Sn(MeCO_2)_2 \xrightarrow{240\,°C} SnO + Me_2CO + CO_2$$

$$5SnHPO_3 \xrightarrow{325\,°C} Sn_2^{II}P_2O_7 + Sn_3^{II}(PO_4)_2 + PH_3 + H_2$$

$$2SnHPO_4 \xrightarrow{395\,°C} Sn_2^{II}P_2O_7 + H_2O$$

Слабые лиганды

$$2SnO \xrightarrow{350\,°C} SnO_2 + Sn$$

$$SnSO_4 \xrightarrow{378\,°C} SnO_2 + SO_2$$

$$Sn_3(OH)_4(NO_3)_2 \xrightarrow[\text{со взрывом}]{125\,°C} 3SnO_2 + 2NO + 2H_2O$$

Большинство соединений свинца с оксокислотами содержит Pb^{II}, хотя $Pb(OAc)_4$ хорошо известен и широко используется как селективный окислитель в органической химии [49]. Его можно получить в виде бесцветных чувствительных к влаге кристаллов обработкой Pb_3O_4 ледяной уксусной кислотой. $Pb(SO_4)_2$ также устойчив, если сухой; его можно получить действием концентрированной H_2SO_4 на $Pb(OAc)_4$ или электролизом крепкого раствора H_2SO_4 со свинцовыми электродами. $PbSO_4$ обычно используют для гравиметрического определения сульфат-ионов (растворимость при 25 °C 4,25 мг в 100 см^3); $PbSeO_4$ также почти нерастворим. Напротив, $Pb(NO_3)_2$ очень хорошо растворяется в воде (37,7 г в 100 см^3 при 0 °C, 127 г при 100 °C). Диацетат тоже растворим (19,7 и 221 г в 100 см^3 при 0 °C и 50 °C соответственно). Оба соединения находят широкое применение в приготовлении реактивов свинца «мокрым» методом, их получают растворением PbO в водном растворе соответствующей кислоты. Известен также целый ряд основных нитратов и ацетатов. Термическое разложение безводного $Pb(NO_3)_2$ при температуре выше 400 °C представляет удобный способ получения N_2O_4 (см. с. 425).

Среди солей свинца(II) большое значение имеют карбонат, основной карбонат, силикаты, фосфаты и перхлорат, однако по химическим свойствам они мало отличаются от других солей Pb^{II}. В природе $PbCO_3$ встречается в виде минерала церуссита. Получить карбонат свинца в виде плотного белого осадка можно обработкой нитрата или ацетата углекислым газом в присутствии $(NH_4)_2CO_3$ или Na_2CO_3, при этом необходимо поддерживать достаточно низкую температуру, чтобы избежать образования основного карбоната $\sim 2Pb(CO_3) \cdot Pb(OH)_2$. Эти соединения прежде широко применялись как пигменты (свинцовые белила), однако в настоящее время они в значительной степени заменены другими белыми пигментами, например TiO_2, которые обладают лучшей кроющей способностью и меньшей токсичностью. Хорошо растворимый перхлорат (и еще более растворимый тетрафтороборат $Pb(BF_4)_2$) используют в гальванических ваннах для создания свинцового покрытия на различных металлических деталях, чтобы придать им устойчивость к коррозии и антифрикционные свойства. В химии солей свинца(II) с оксокислотами наблюдается явная корреляция между зарядом аниона и растворимостью соли в воде.

В последнее время активно изучается химия комплексных соединений Pb^{II}, при этом обнаружены некоторые необычные стереохимические характеристики. Так, моноядерный (η^2-нитрато)бис(фенантролин)(N-тиоцианато)-комплекс $[Pb(phen)_2(NCS)(\eta^2\text{-}NO_3)]$ имеет 7-координированный атом Pb^{II} с большой «пустотой» в координационной сфере, возможно, указывающей на стереохимически активную свободную электронную пару [50]. В комплексе $[Pb(phen)_4(OClO_3)]ClO_4$ КЧ атома Pb^{II} равно 9, координационный многогранник представляет собой одношапочную квадратную антипризму [51]; а в комплексе $[Pb(tpy)_3][ClO_4]_2$ (tpy = 2,2′ : 6′,2″-терпиридин) атом Pb^{II} имеет необычное 9-координационное окружение с симметрией D_3 [52].

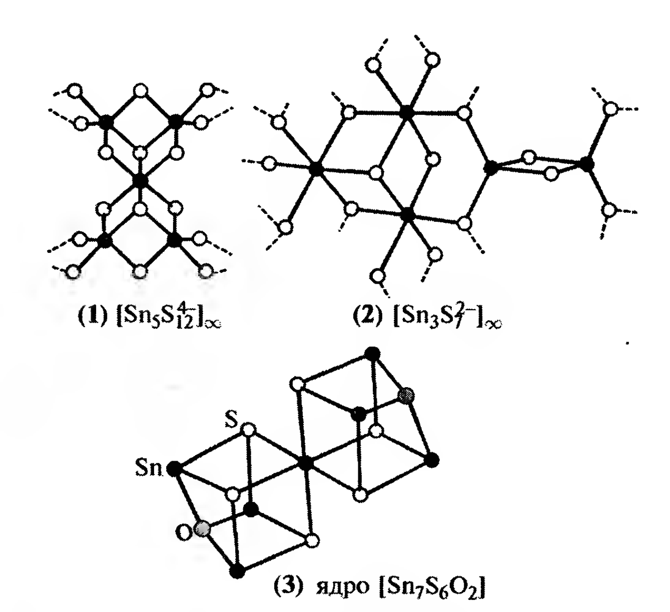
10.3.5. Другие неорганические соединения

Среди прочих неорганических соединений германия, олова и свинца немногие вызывают особый интерес. Были получены разнообразные псевдогалогенидные производные Sn^{IV}, Pb^{IV} и Pb^{II}, в том числе цианиды, азиды, изоцианаты, изотиоцианаты, изоселеноцианаты, алкоксиды [39, 53].

Известны все девять халькогенидов MX (X = S, Se, Te). GeS и SnS интересны тем, что обладают слоистой структурой, подобной структуре изоэлектронного черного фосфора (с. 452). Первый получают восстановлением свежеосажденного GeS_2 избытком H_3PO_2, образующийся аморфный красно-коричневый порошок очищают возгонкой в вакууме. SnS обычно осаждают действием сульфид-ионов на раствор соли Sn^{II}. PbS широко распространен в виде матово-черного минерала галенита, являющегося основной свинцовой рудой (с. 348). PbS, PbSe, PbTe и SnTe имеют кубическую структуру типа NaCl. Чистый PbS можно получить прямым взаимодействием простых веществ или по реакции $Pb(OAc)_2$ с тиомочевиной. Чистый PbS является собственным полупроводником, который при наличии примесей или стехиометрического дисбаланса может становиться полупроводником n- или p-типа (с. 313). Кроме того, PbS является фотопроводником (как PbSe и PbTe) и одним из наиболее чувствительных детекторов инфракрасного излучения. Фотоэлектрические свойства этих соединений также широко используются в фотоэлементах; например, PbS применяется в фотоэкспонометрах. Халькогениды свинца необычны тем, что их цвет делается светлее с увеличением молекулярной массы: PbS черный, PbSe серый, а PbTe белый.

GeSe (т. пл. 667 °C) образуется в виде темно-коричневого осадка при пропускании H_2Se через водный раствор $GeCl_2$. SnSe (т. пл. 861 °C) — серо-голубое твердое вещество, которое можно получить прямым взаимодействием простых веществ при температуре выше 350 °C. PbSe (т. пл. 1075 °C) получают испарением $PbCl_2$ с H_2Se, взаимодействием $PbEt_4$ с H_2Se в органическом растворителе или восстановлением $PbSeO_4$ водородом или углем в электрической печи. Тонкие пленки для полупроводниковых устройств обычно получают взаимодействием $Pb(OAc)_2$ с селеномочевиной $(NH_2)_2CSe$. Теллуриды удобнее получать нагреванием германия, олова или свинца со стехиометрическим количеством теллура.

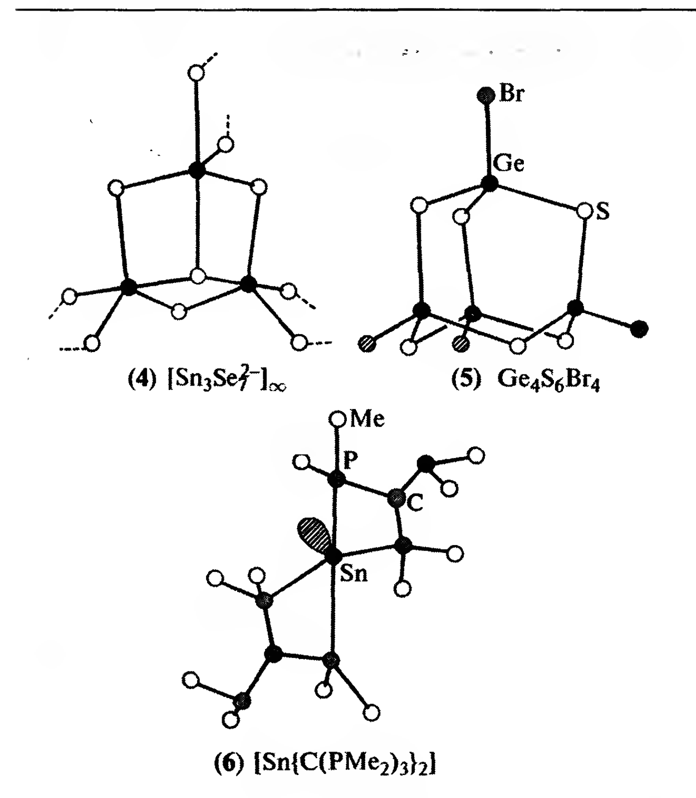
Известны и другие халькогениды: GeS_2, $GeSe_2$, Sn_2S_3, $SnSe_2$, однако они не добавляют ничего нового с точки зрения химических свойств и структур. Наиболее интересен полимерный анион $[Sn_5S_{12}^{4-}]_\infty$ (**1**), который обнаружен в $Cs_4Sn_5S_{12} \cdot 2H_2O$; в этом анионе Sn^{IV} присутствует как в тригонально-бипирамидальной, так и в октаэдрической координации [54]. Соединение было получено гидротермальной реакцией между Cs_2CO_3 и SnS_2 при 150 °C. Подобная реакция между Rb_2CO_3 и SnS_2 в насыщенном водном растворе H_2S при 190 °C приводит к $Rb_2Sn_3S_7 \cdot 2H_2O$, в котором присутствует полимерный анион $[Sn_3S_7^{2-}]_\infty$ (**2**), включающий как тетраэдры SnS_4, так и октаэдры SnS_6 [53]. Еще одна необычная структура найдена в дискретных кластерах $[\{Bu^tSn(S)L\}_3]_2Sn$, где $L = \mu\text{-}\eta^2\text{-}O_2PPh_2$. Ядро кластера $\{Sn_7S_6O_2\}$ (**3**) представляет собой два куба, объединенных через атом Sn; дифосфинатные лиганды L служат мостиками между остальными атомами Sn в каждом кубе [56]. В последнее время были также найдены примеры квадратно-пирамидального 5-координированного Sn^{IV} [57, 58] и пентагонально-бипирамидального 7-координированного Sn^{IV} [59] в различных оловоорганических тиокомплексах.



(**1**) $[Sn_5S_{12}^{4-}]_\infty$ (**2**) $[Sn_3S_7^{2-}]_\infty$

(**3**) ядро $[Sn_7S_6O_2]$

Дискретные анионы $[Sn_2Se_6]^{4-}$ и $[Sn_2Te_6]^{4-}$ имеют такое же строение, как B_2H_6 (с. 152), и встречаются в $Rb_4[Sn_2Se_6]$ [55], $[enH_2]_2[Sn_2Se_6]$ [60] и $[NMe_4]_4\{Sn_2Te_6\}$ [61]. Напротив, соединение $[enH_2][Sn_3Se_7] \cdot {}^1/_2en$ содержит слоистые полимерные анионы $[Sn_3Se_7^{2-}]_\infty$ (**4**), основным элементом которых служит тригональная бипирамида $SnSe_5$ [60]. Рентгеноструктурный анализ черной кристаллической соли $[NEt_4]_4[Ge_4Te_{10}]$, полученной с выходом 72% экстракцией сплава состава $K_4Ge_4Te_{10}$ этилендиамином в присутствии Et_4NBr [61a], по-



(4) $[Sn_3Se_7^{2-}]_\infty$ **(5)** $Ge_4S_6Br_4$

(6) $[Sn\{C(PMe_2)_3\}_2]$

казал наличие анионов $[Ge_4Te_{10}]^{4-}$ со структурой адамантана.

Первое соединение германия с серой и галогеном было получено по следующей реакции:

$$4GeBr_4 + 6H_2S \xrightarrow{CS_2,\ Al_2Br_6} Ge_4S_6Br_4 + 12HBr$$

Неожиданно сложный продукт был выделен в виде почти бесцветного устойчивого на воздухе порошка. Рентгеноструктурный анализ монокристалла показал, что молекулы имеют структуру адамантана (**5**) [62] и очень похожи по строению на «изоэлектронное» соединение P_4O_{10} (с. 470).

С 1980 г., когда были твердо установлены первые примеры мономерных производных Ge^{II}, Sn^{II} и Pb^{II} с КЧ 2 [63, 64], интерес к деталям их строения и особенностям химического поведения постоянно возрастал. Так, обработка соответствующих хлоридов MCl_2 производными ди(*трет*-бутил)-феноксида лития в ТГФ дает с высоким выходом ряд соединений $M(OAr)_2$ (желтые вещества для Ge^{II} и Sn^{II}, красное для Pb^{II}) [63]. Валентный угол O–M–O в $M(OC_6H_2Me\text{-}4\text{-}Bu^t_2\text{-}2,6)_2$ равен 92° для Ge и 89° для Sn. Подобные реакции MCl_2 с $LiNBu^t_2$ приводят к менее устойчивым мономерным ди(*трет*-бутил)амидам $Ge(NBu^t_2)_2$ (оранжевый) и $Sn(NBu^t_2)_2$ (темно-бордовый) [64]. В более устойчивом родственном соединении бис(тетраметилпиперидина) $[Ge\{\overline{NCMe_2(CH_2)_3CMe_2}\}_2]$ валентный угол у Ge несколько больше (N–Ge–N 111°) и довольно большое расстояние Ge–N (0,189 нм). Позднее были синтезированы $[Ge\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ [65] и $[\overline{GeN(Bu^t)CH{=}CHN(Bu^t)}]$ [66]. Были получены первые мономерные прохиральные комплексы Sn^{II} $[Sn\{N(SiMe_3)_2\}X]$, где X — объемистая замещенная феноксигруппа или остаток тетраметилпиперидина [67]. Перечисленные соединения — это лишь отдельные примеры из большого числа разнообразных соединений, синтезируемых в этой обширной и быстро развивающейся области химии [68].

Следует также остановиться на соединениях, в которых тяжелые элементы 14-й группы связаны с тяжелыми элементами 15-й группы, например $[Sn\{C(PMe_2)_3\}_2]$, имеющий псевдотригонально-бипирамидальное строение (**6**). Этот комплекс, где атом Sn связан только с четырьмя атомами P, образуется в виде желтых кристаллов при взаимодействии $SnCl_2$ с $Li\{C(PMe_2)_3\}$ в диэтиловом эфире при −78 °C [69]. Примечательные особенности его строения состоят в том, что экваториальные и аксиальные расстояния Sn–P существенно различаются (0,260 нм и 0,279, 0,284 нм соответственно), а хелатный угол P–Sn–P весьма мал (62,9°). Соединение в растворе имеет подвижную (нежесткую) структуру даже при −90 °C, так как происходит псевдовращение (с. 466), устанавливающее равновесие между аксиальными и экваториальными положениями. Известно еще несколько подобных соединений [69]. Германиевые аналоги соединения (**6**), например устойчивые кристаллические комплексы $[Ge\{C(PMe_2)_3\}_2]$ и $[Ge\{C(PMe_2)_2(SiMe_3)\}_2]$, могут быть получены аналогичными методами, исходным веществом при этом служит $GeCl_2 \cdot$ диоксан [70] (см. также следующий раздел).

Известен ряд соединений состава $M_6(SnX_3)O_{0,5}$ (X = As, Sb, Bi; M = Rb, Cs), обладающих металлическим блеском. Они содержат плоские треугольные анионы SnX_3^{5-}. Атомы Sn и X в SnX_3^{5-} (изоструктурном CO_3^{2-}) координированы тригональными призмами из шести ионов M^+, а ионы O^{2-} занимают октаэдрические пустоты в решетке ионов M^+ [70а].

Совсем другое координационное окружение, как показал рентгеноструктурный анализ, у «голого» иона Sn^{2+} в $[Sn^{2+}]\{SbF_6^-\}_2 \cdot 2AsF_3$ (это соединение образуется при обработке трифторидом мышьяка продукта реакции между SnF_2 и SbF_5) [71]. Кристаллическая структура такова, что каждый ион Sn^{2+} окружен девятью атомами F (трехшапочная тригональная призма), а среднее расстояние Sn–F составляет 0,257 нм (ср. с суммой ионных радиусов, равной 0,251 нм). Мёссбауэровская спектроскопия (с. 351) демонстрирует нулевое квадрупольное расщепление и наибольший из известных для олова(II) химический сдвиг, что позволяет говорить о «голом» ионе Sn^{2+}.

10.3.6. Связи металл–металл, кластеры

Катенация элементов 14-й группы уже обсуждалась на с. 317–322 и 353–354, дополнительные примеры можно найти в разд. 10.3.7. Кроме того, если в уже упоминавшейся выше реакции $GeCl_2$ · диоксан с $Li[C\{(PMe_2)_2X\}_2]$ (в соотношении 1 : 2) [70] взять большее количество $GeCl_2$, то протекает конкурирующая реакция окислительно-восстановительного диспропорционирования и образуется смесь $[Ge^{IV}\{C(PMe_2)_2X\}_2Cl_2]$ (**7**) и $[Ge^{I}_2\{C(PMe_2)_2X\}_2]$ (**8**) [72].

$$3GeCl_2 \cdot \text{диоксан} + 4Li[\{C(PMe_2)_2X\}_2] = (\mathbf{7}) + (\mathbf{8}) + 4LiCl + 3C_4H_8O_2$$

где $X = SiMe_3$ (или PMe_2). Расстояние Ge–Ge в соединении **8** равно 0,254 нм, т.е. примерно на 0,01 нм больше, чем в полигерманах. За счет стереохимически активной свободной электронной пары Ge^{I} может действовать как донор по отношению к другой частице $GeCl_2$ с образованием гомоядерного комплекса (гермаандиил-донор) — (гермаандиил-акцептор) $[Ge_2\{\mu\text{-}(PMe_2)_2CX\}_2]_2GeCl_2$, который содержит цепочку Ge_5 с атомами Ge в различных степенях окисления (схема **9**). Расстояния Ge–Ge вдоль цепочки Ge^{I}–Ge^{I}–Ge^{II}–Ge^{I}–Ge^{I} составляют 0,2492, 0,2554, 0,2562 и 0,2485 нм соответственно.

Гетероатомные связи металл–металл можно получить с помощью разных синтетических подходов, как это показано ниже на примере олова.

Внедрение: $SnCl_2 + Co_2(CO)_8 \longrightarrow (CO)_4Co{-}SnCl_2{-}Co(CO)_4$

Обмен: $Me_2SnCl_2 + 2NaRe(CO)_5 \longrightarrow (CO)_5Re{-}SnMe_2{-}Re(CO)_5 + 2NaCl$

Элиминирование: $SnCl_2 + [Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2HgCl] \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2{-}SnCl_3] + Hg$

Окислительное присоединение: $SnCl_4 + [Ir(CO)Cl(PPh_3)_2] \longrightarrow [(PPh_3)_2Ir(CO)_2Cl_2]$

Некоторые примеры таких соединений приведены на рис. 10.9 [53], отметим, что во всех этих случаях атом Sn имеет тетраэдрическую координацию. Известно несколько реакций, которые не затрагивают связь Sn–M, например:

$$Ph_3SnMn(CO)_5 + 3Cl_2 \longrightarrow Cl_3SnMn(CO)_5 + 3PhCl$$

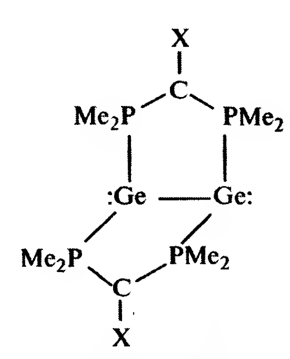
$$Cl_2SN\{Co(CO)_4\}_2 + 2RMgX \longrightarrow R_2Sn\{Co(CO)_4\}_2 + 2MgClX$$

Другие приводят к ее разрыву:

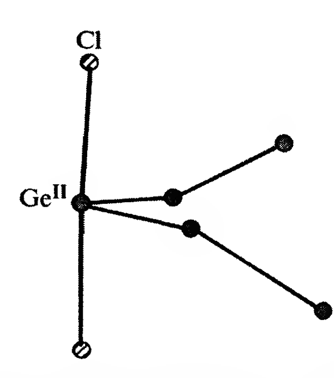
$$Me_3SnCo(CO)_4 + I_2 \longrightarrow Me_3SnI + Co(CO)_4I$$

$$Me_3SnMn(CO)_5 + Ph_2PCl \longrightarrow Me_3SnCl + {}^1/_2[Ph_2PMn(CO)_4]_2 + CO$$

(7) $[Ge^{IV}\{C(PMe_2)_2X\}_2Cl_2]$



(8) $[Ge^{I}_2\{C(PMe_2)_2X\}_2]$



(9) $[Ge^{I}_2\{\mu\text{-}(PMe_2)_2CX\}_2]_2Ge^{II}Cl_2$ (ядро)

$$Me_3SnMn(CO)_5 + C_2F_4 \longrightarrow Me_3SnCF_2CF_2Mn(CO)_4$$

Подобные соединения известны и для свинца (связь Pb–M), однако их круг менее обширен [39]; примерами могут служить $[Ph_2Pb\{Mn(CO)_5\}_2]$, $[Ph_3PbRe(CO)_5]$, $Ph_2Pb\{Co(CO)_4\}_2]$, $[(PPh_3)_2 \cdot Pt(PbPh_3)_2]$, $[(CO)_3Fe(PbEt_3)_2]$ и циклический димер $[(CO)_4Fe–PbEt_2]_2$. Взаимодействие таких соединений с галогенами приводит к разрыву связей Pb–M. В комплексе $[Pb\{Mn(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2\}_2]$ центральный фрагмент MnPbMn линеен (177,2°), а расстояния Mn–Pb малы (0,2463 нм); таким образом, можно предположить, что это первый пример кратной связи между атомом Pb и переходным металлом Mn=Pb=Mn [73]. Данное соединение получается с выходом 20% в виде устойчивых на воздухе красновато-коричневых кристаллов при взаимодействии $PbCl_2$ с лабильным по отношению к обмену комплексом $[Mn(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(ТГФ)]$.

С начала 1930-х гг. было известно, что восстановление германия, олова и свинца натрием в жидком аммиаке приводит к образованию многоатомных анионов металлов 14-й группы, а с помощью этилендиамина можно выделить кристаллические соединения, например $[Na_4(en)_5Ge_9]$ и $[Na_4(en)_7Sn_9]$. Значительный успех в этой области исследований был достигнут [74] в 1970-х гг. за счет использования полидентатного лиганда криптанда $[N\{(C_2H_4)O(C_2H_4)O(C_2H_4)\}_3N]$ (с. 101). Так, взаимодействие криптанда в этилендиамине со сплавами $NaSn_{1-1,7}$ и $NaPb_{1,7-2}$ привело к образованию красных кристаллических солей $[Na(crypt)]^+_2[Sn_5]^{2-}$ и $[Na(crypt)]^+_2[Pb_5]^{2-}$, содержащих кластерные анионы с симметрией D_{3h} (рис. 10.10). Если считать, что каждый атом Sn или Pb имеет одну свободную электронную пару, то кластеры M_5^{2-} содержат 12 скелетных валентных электронов, как $[B_5H_5]^{2-}$ (с. 158); анионы изоэлектронны известному катиону $[Bi_5]^{3+}$. Подобным образом взаимодействие сплава $NaSn_{\sim 2,25}$ с криптандом в этилендиамине дает темно-красные кристаллы $[Na(crypt)]^+_4[Sn_9]^{4-}$; анион $[Sn_9]^{4-}$ — это первый пример одношапочной архимедовой антипризмы (симметрия C_{4v}) (рис. 10.10, *в*), что отличает его от изоэлектронного катиона $[Bi_9]^{5+}$,

Рис. 10.9. Некоторые примеры соединений (кластерных и некластерных), содержащих связи олова с переходными металлами

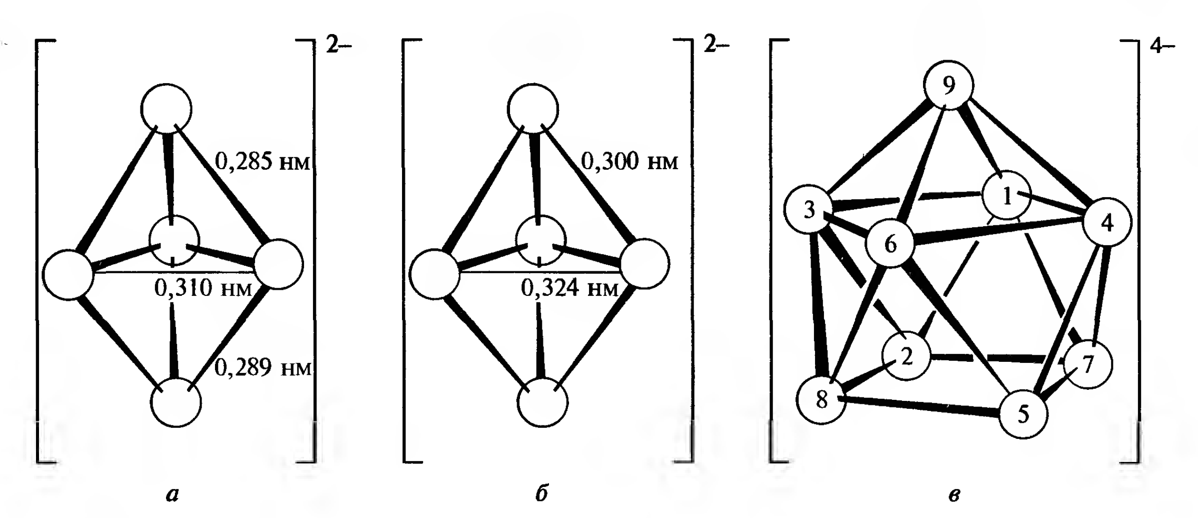


Рис. 10.10. Строение полистаннид- и полиплюмбид-анионов: *а* — структура $[Sn_5]^{2-}$ (слегка искаженная симметрия D_{3h}); *б* — строение $[Pb_5]^{2-}$ (D_{3h}); *в* — уникальная структура $[Sn_9]^{4-}$ (C_{4v}): все расстояния Sn–Sn попадают в интервал 0,295–0,302 нм, кроме тех, которые относятся к верхнему квадратному основанию (1,3,6,4), они несколько длиннее (0,319–0,331 нм); углы в двух параллельных основаниях равны 90° (±0,8°)

имеющего в соли $Bi^+[Bi_9]^{5+}[HfCl_6]_3^{2-}$ (с. 549) симметрию D_{3h} и структуру трехшапочной тригональной призмы, как $[B_9H_9]^{2-}$ (с. 151). Изумрудно-зеленый $[Pb_9]^{4-}$ устойчив в растворе в жидком NH_3, однако выделить его с помощью комплексных катионов с криптандом пока не удалось.

Влияние числа электронов на геометрию кластера было элегантно продемонстрировано при кристаллографическом изучении темно-красного соединения $[K(crypt)]_6^+[Ge_9]^{2-}[Ge_9]^{4-} \cdot 2,5en$, полученного взаимодействием KGe с криптандом в этилендиамине. Анион $[Ge_9]^{4-}$ — это одношапочная квадратная антипризма (симметрия C_{4v}) (рис. 10.10, *в*), а анион $[Ge_9]^{2-}$, имеющий на два электрона меньше, — это искаженная трехшапочная тригональная призма (с. 151) [75]. Исследования в этой области ведутся очень активно; в литературе описаны синтез и структурные исследования тетраэдрических ионов Ge_4^{2-} и Sn_4^{2-} [76], иона $TlSn_8^{3-}$ (трехшапочная тригональная призма) [77], иона $TlSn_9^{3-}$ (двухшапочная квадратная антипризма) [77], двух рядов *нидо*-структур $Sn_{9-x}Ge_x^{4-}$ ($x = 0$–9) и $Sn_{9-x}Pb_x^{4-}$ ($x = 0$–9) [78]. Многим из перечисленных кластеров были посвящены и теоретические исследования [79]. В синтетических и структурных работах рассмотрены также следующие кластеры: октаэдрический *клозо*-$[Ge_2Co_4]$ в комплексе $[1,6\text{-}\{(CO)_4COGe\}_2Co_4(CO)_{11}]$ [80], 10-вершинный *клозо*-кластер $[Sn_9Cr(CO)_3]^{4-}$ [81] и инкапсулированные атомы Ge и Sn (E) внутри кластеров $[Ni_{12}(\mu_{12}\text{-}E)(CO)_{22}]^{2-}$ и $Ni_{10}(\mu_{10}\text{-}Ge)(CO)_{20}]^{2-}$ [82].

Полимерное кластерное соединение $[Sn_6O_4(OH)_4]$, образующееся при гидролизе соединений олова(II), уже упоминалось на с. 361. Гидролиз соединений свинца(II) также приводит к полимерным частицам. Например, растворение PbO в водной $HClO_4$ и последующее осторожное добавление основания дает $[Pb_6O(OH)_6]^{4+}[ClO_4]^- \cdot H_2O$. Кластерный катион (рис. 10.11, *а*) состоит из трех тетраэдров из атомов Pb, сочлененных гранями; единственный атом O находится внутри центрального тетраэдра, а шесть групп OH расположены на гранях концевых тетраэдров [83]. Степень прямого взаимодействия Pb–Pb в кластере в целом не установлена, однако известно, что расстояния между соседними атомами Pb попадают в интервал 0,344–0,409 нм (среднее значение 0,381 нм), что значительно превышает соответствующие величины в анионе Pb_5^{2-}. Расстояния между центральным атомом O и четырьмя окружающими его атомами Pb находятся в пределах 0,222–0,235 нм, а расстояния Pb–O(H) — в пределах 0,218–0,267 нм. Структуру в целом можно сравнить с кластером $[Sn_6O_4(OH)_4]$ (с. 361), в котором расстояния Sn–Sn также превышают расстояния в многоатомных анионах олова, приведенных на рис. 10.10.

Существует и другая структура (полициклическая), в которой единственный атом O окружен тетраэдрически четырьмя атомами Pb^{II}. Это адамантаноподобный комплекс $[Pb_4O(OSiPh_3)_6]$ — бесцветное вещество, получаемое в виде бензольного сольвата (1 : 1) по реакции Ph_3SiOH с $[Pb(C_5H_5)_2]$ (с. 378). Геометрия локального окружения атомов Pb^{II} весьма примечательна: координационный полиэдр представляет собой тригональную бипирамиду, в которой экваториальные позиции заняты мостиковыми группами $OSiPh_3$, а аксиальные — атомом O и неподеленной электронной парой [84]. Взаимодействием

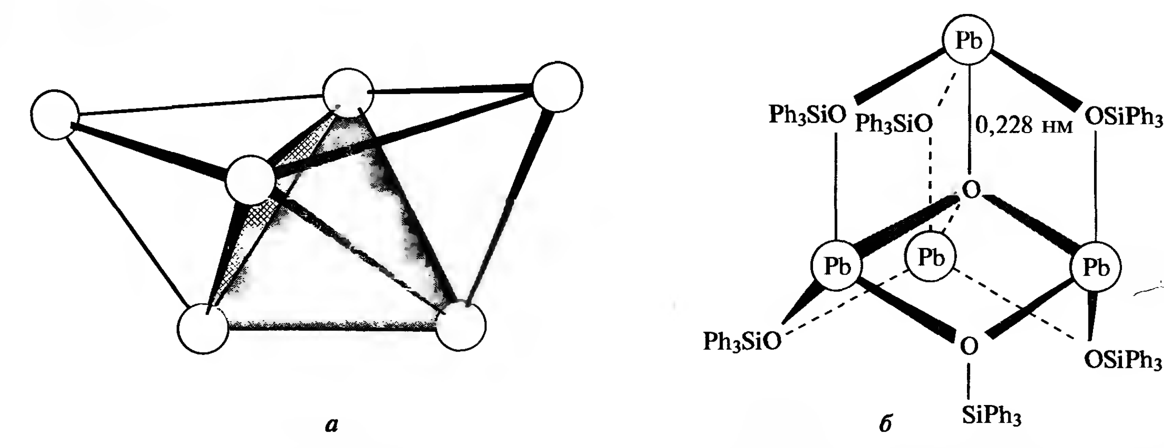


Рис. 10.11. Три сочлененных гранями тетраэдра из атомов Pb в кластере $Pb_6O(OH)_6^{4+}$; из атомов О показан (белым) только центральный 4-координированный в центре среднего тетраэдра (*а*); адамантаноподобная структура $[Pb_4O(OSiPh_3)_6]$ с 4-координированным центральным атомом О (*б*)

$[Pb_4O(OEt)_6]$ с $[Nb_2(OEt)_{10}]$ в этаноле при комнатной температуре был получен первый гетерометаллический оксоалкоксид $[Pb_6Nb_4O_4(OEt)_{24}]$ [85]. Рентгеноструктурный анализ показал, что в этом комплексе присутствует октаэдрический кластер Pb_6, над четырьмя гранями которого расположены μ_4-оксо-лиганды, связанные с тремя атомами Pb и фрагментом $\{Nb(OEt)_5\}$; над остальными четырьмя гранями октаэдра размещены μ_3-OEt-группы. Следовательно, формула соединения выглядит так: $[Pb_6(\mu_4\text{-}O)_4\{Nb(OEt)_2\}_4(\mu_3\text{-}OEt)_4(\mu_2\text{-}OEt)_{12}]$. Можно описать этот комплекс и по-другому, а именно как тетрадентатный оксо-лиганд, служащий донором по отношению к четырем группам $\{Nb(OEt)_2(\mu_2\text{-}OEt)_3\}$, т.е. $[Pb_6O_4(OEt)_4\{Nb(OEt)_5\}_4]$.

10.3.7. Металлоорганические соединения [86]

Германий [87]

Химия германийорганических соединений похожа на химию соответствующих соединений кремния, хотя первые термически несколько менее устойчивы. Кроме того, германийорганические соединения обычно более реакционноспособны, чем их кремниевые аналоги, например в реакциях с конкурирующими лигандами, с разрывом связей Ge–C и при гидрогермилировании. Однако соединения GeR_4 сами по себе химически весьма инертны, а соединения R_nGeX_{4-n} менее склонны к гидролизу и конденсации, чем их кремниевые аналоги. В соответствии с ожидаемой закономерностью в пределах группы гермилены (R_2Ge:) более устойчивы, чем силилены. Из табл. 10.3 (с. 353) видно, что связи Ge–C и Ge–H слабее, чем соответствующие связи с участием атомов Si, но все же достаточно прочные; в то же время связь Ge–Ge заметно слабее. По электроотрицательности кремний и германий близки к водороду, хотя в соответствии с реакционной способностью по отношению к литийорганическим реагентам можно предположить частичный отрицательный заряд на атоме H в молекуле Ph_3SiH ($H^{\delta-}$, гидридный характер) и частичный положительный заряд на атоме H в молекуле Ph_3GeH ($H^{\delta+}$, протонный характер):

$$Ph_3Si\text{–}H + LiR \longrightarrow Ph_3Si\text{–}R + LiH \quad \text{(обмен)}$$

$$Ph_3Ge\text{–}H + LiR \longrightarrow Ph_3Ge\text{–}Li + RH \quad \text{(металлирование)}$$

В действительности полярность связи Ge–H легко меняется на обратную в зависимости от состава молекулы, например:

$$Et_3Ge^{\delta+}\text{–}H^{\delta-} + {>}C{=}O \longrightarrow H\text{–}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{–}OGeEt_3 \quad \text{(гермоксан)}$$

$$Cl_3Ge^{\delta-}\text{–}H^{\delta+} + {>}C{=}O \longrightarrow Cl_3Ge\text{–}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{–}OH \quad \text{(гермилметанол)}$$

Препаративные методы получения германийорганических соединений в целом те же, что и для их кремниевых аналогов (с. 341); большинство из нескольких тысяч известных органогерманов можно рассматривать как производные R_nGeX_{4-n} или Ar_nGeX_{4-n}, где X = H, Hal, OR, псевдогалоген и т.п.

Соединения представляют собой бесцветные летучие жидкости или твердые вещества. Попытки синтезировать германиевые аналоги $(-R_2GeO-)_x$ силиконов (с. 342) показывают, что системы отличаются: гидролиз Me_2GeCl_2 обратим и не идет до конца; однако с помощью экстракции петролейным эфиром из водных растворов Me_2GeCl_2 можно получить циклический тетрамер $[Me_2GeO]_4$ (т. пл. 92 °С); в воде соединение мономерно. Органодигерманы и -полигерманы также были синтезированы стандартными методами, например:

$$2Me_3GeBr + 2K \xrightarrow[\text{холодильником}]{\text{кипячение с обратным}} 2KBr + Ge_2Me_6$$

(т. пл. –40°, т. кип. 140 °С)

$$Et_3GeBr + NaGePh_3 \xrightarrow{NH_3(ж)} NaBr + Et_3GeGePh_3$$ (т. пл. 90 °С)

$$2Ph_3GeBr + 2Na \xrightarrow[\text{ксилол}]{\text{кипячение}} 2NaBr + Ge_2Ph_6$$

(т. пл. 340 °С)

$$Ph_2GeCl_2 + 2NaGePh_3 \longrightarrow 2NaCl + Ge_3Ph_8$$

(т. пл. 248 °С)

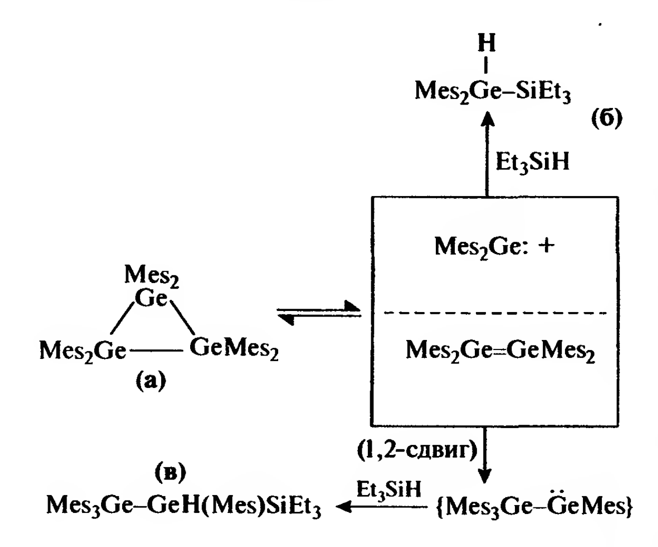
Связи Ge–Ge легко расщепляются под действием Br_2 при обычной или повышенной температуре, однако устойчивы к термическому расщеплению при умеренной температуре. Соединения Ge_2R_2 даже можно подвергнуть перегонке на воздухе (подобно Si_2R_6 и в отличие от более реакционноспособных Sn_2R_6); они также устойчивы к гидролизу и аммонолизу.

В последнее время значительный интерес вызывали синтез и изучение герменов (>Ge=C<), гермиленов (R_2Ge:), циклических и полиэдрических олигополигерманов, соединений Ge^{II} с КЧ более 4 (особенно 5 и 10). Так, данные о существовании неустойчивых герменов были получены уже более 30 лет тому назад [88], однако лишь в 1987 г. синтезировали первые устойчивые гермены $R_2Ge=CR'_2$ [89]; стабилизация была достигнута использованием объемистых заместителей как у атома Ge (например, R = мезитил или $-N(SiMe_3)_2$), так и у атома C (например, $R'_2 = -B(Bu^t)C(SiMe_3)_2B(Bu^t)-$ или CR'_2 = флуоренилиден). С тех пор изучено много других устойчивых герменов [90].

О первом гермилене R_2Ge: (R = $(SiMe_3)_2CH-$) сообщалось в 1976 г. В настоящее время удобный способ их получения состоит во взаимодействии аддукта $GeCl_2 \cdot$ диоксан с реактивом Гриньяра с объемистой группой R = бис(триметилсилил)метил в диэтиловом эфире (например, эфирные комплексы RMgCl или MgR_2). Электронография в газовой фазе при 155 °С показывает, что молекула является мономером V-образной формы с углом CGeC 107° [91]. В твердом состоянии соединение образует ярко-желтые кристаллы (т. пл. 182 °С), построенные из центросимметричных димеров Ge_2R_4, имеющих «*транс*-конфигурацию» каркаса (см. структуру на с. 377) с углом сгиба θ = 32° и расстоянием Ge–Ge 0,235 нм [92]. Напротив, реакции восстановительного «объединения» R_2GeX_2 под действием смеси $Mg/MgBr_2$ в ТГФ приводят к бесцветным кристаллам циклотригерманов или циклотетрагерманов с умеренным или хорошим выходом [93]:

$$R_2GeCl_2 \xrightarrow{MgBr_2} R_2Ge(Cl)Br \xrightarrow{Mg} R_2Ge(Cl)MgBr \xrightarrow{\text{разб. HCl}} (GeR_2)_n \quad n = 3,\ 4$$

Объемистые заместители R (мезитил, ксилил, 2,6-диэтилфенил) приводят к циклам Ge_3, в то время как стерически менее затрудненные группы (например, Pr, Ph или Me_3SiCH_2) — к циклам Ge_4. Следует отметить, что в соединениях $(GeR_2)_n$ атомы Ge имеют КЧ 2, 3 или 4 при n = 1, 2 или ≥3 соответственно. Могут быть получены и смешанные производные. Например, восстановительное «объединение» $Mes(Bu)GeCl_2$ при комнатной температуре дает $[\{Ge(Mes)Bu\}_3]$ (т. пл. 201 °С). Термолиз $[\{Ge(Mes)_2\}_3]$ (**а**) в присутствии Et_3SiH при 105 °С приводит к смеси димезитил(триэтилсилил)германа (**б**) и тетрамезитил(триэтилсилил)дигермана (**в**) в соответствии со следующей схемой [94]:



Полиэдрические олигогерманы различной сложности можно получить тщательным подбором органических заместителей R и металла-восстановителя [95]. Так, обработка $\{(Me_3Si)_2CH\}GeCl_3$ металличе-

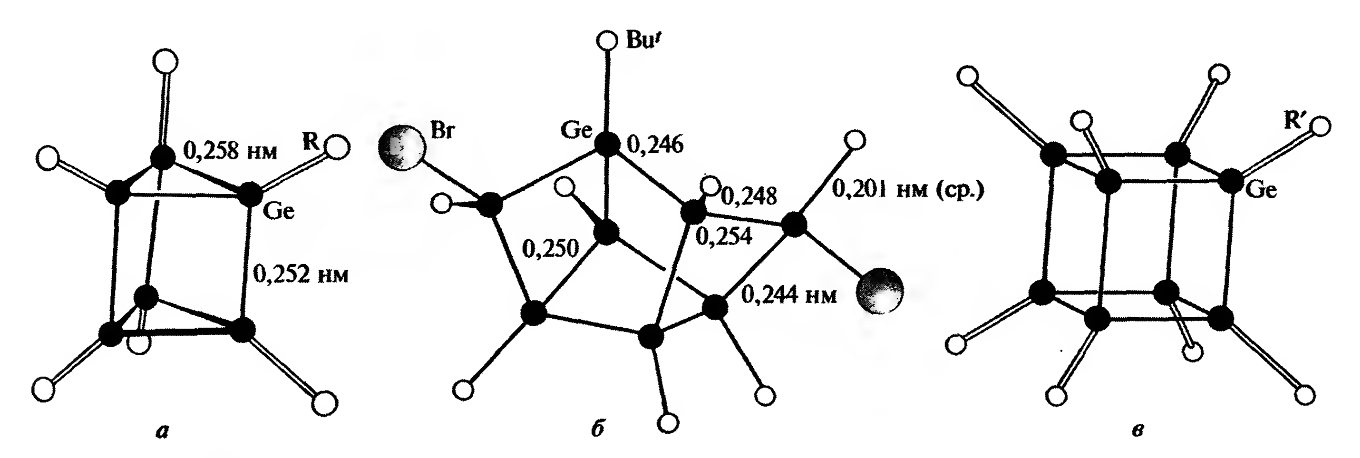
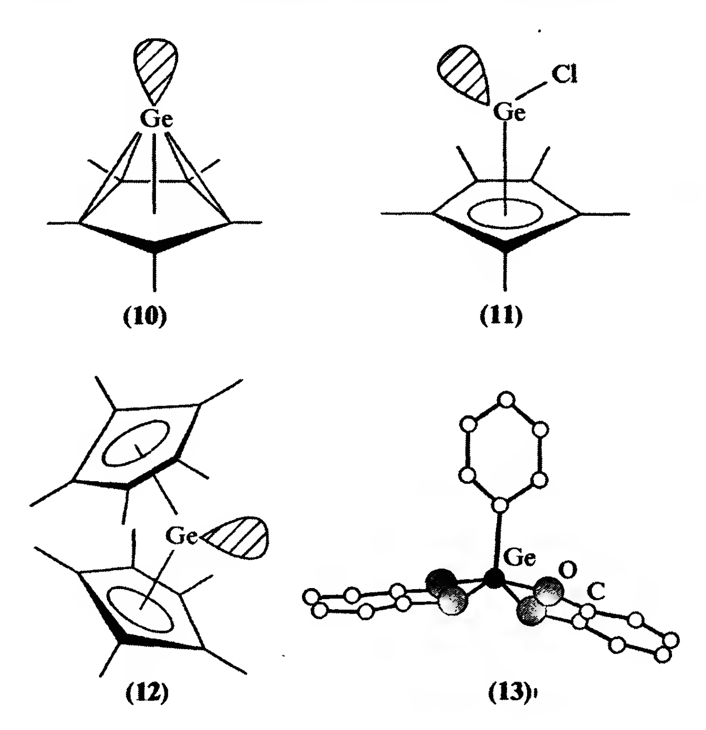


Рис. 10.12. Призматическая структура $[Ge_6\{CH(SiMe_3)_2\}_6]$ (*а*); тетрациклическая структура $[Ge_8Bu^t_8Br_2]$ (*б*); структура кубана $[Ge_8(CMeEt_2)_8]$ (*в*). (Во всех случаях для ясности из групп R показаны только центральные атомы С.)

ским Li в ТГФ приводит к термохромным желто-оранжевым кристаллам гексамера $[Ge_6\{CH(SiMe_3)_2\}_6]$, которые оказались неожиданно устойчивы к атмосферному кислороду и влаге [96]. Рентгеноструктурный анализ показал, что гексамер имеет призматическую (рис. 10.12, *а*), а не моноциклическую бензолоподобную структуру. Расстояния Ge–Ge в пределах двух треугольных граней (0,258 нм), как это ни удивительно, длиннее, чем расстояния вдоль четырехугольных граней призмы (0,252 нм), и все расстояния Ge–Ge значительно больше, чем в других полигерманах (0,237–0,247 нм). Обработка $GeBr_4$ *трет*-бутиллитием $LiBu^t$ дает смесь $Bu^t_2GeBr_2$ и $Bu^tBr_2Ge–GeBr_2Bu^t$, а последний под действием избытка нафталида лития (Li/нафталин в ТГФ) образует с выходом 50% полициклический октагерман $Ge_8Bu^t_8Br_2$ (рис. 10.12, *б*) [97]. Как видно из рисунка, молекула хиральна, ее центральный фрагмент имеет симметрию C_2. Октагермакубан $[Ge_8(CHMeEt_2)_8]$ (рис. 10.12, *в*) был получен в виде желтых кристаллов (т. пл. >215 °C) простой реакцией «объединения» R_3GeCl под действием $Mg/MgBr_2$. Описаны и многие другие циклические, лестничные и кластерные (каркасные) полигерманы [95].

Координационные числа атомов Ge в органогерманах не ограничиваются значениями 2, 3 или 4, известны случаи и более высокой координации, в том числе 5-координированный Ge^{II} в катионе комплекса $[Ge(\eta^5\text{-}C_5Me_5)]^+[BF_4]^-$ (**10**) [98], 6-координированный Ge^{II} в соответствующем хлориде $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)GeCl]$ (**11**) [98] и 10-координированный Ge^{II} в $[Ge(\eta^5\text{-}C_5H_5)2]$ (**12**) [99] и его аналогах с $(\eta^5\text{-}C_5R_5)$ [98]. В настоящее время такие соединения могут быть легко получены по стандартным методикам, а их строение подробно описано во многих работах. Так, реакция NaC_5H_5 с аддуктом $GeCl_2 \cdot$диоксан в ТГФ дает с выходом 60% соединение **12** в виде бесцветных кристаллов (т. пл. 78 °C). Угол между плоскостями C_5H_5 равен 50,4°, что сопоставимо с 45,9° или 48,4° для станноцена [99]. Напротив, 5-координированный Ge^{IV} в фенилзамещенном анионе $[PhGe(\eta^2\text{-}C_6H_4O_2)_2]$ (**13**) имеет окружение, промежуточное между тригональной бипирамидой и квадратной пирамидой, причем детали геометрии определяются катионом ($[NEt_4]^+$, $[N(Et_3)H]^+$ или $[AsPh_4]^+$) [100].

В завершение обзора необходимо кратко остановиться на гетероциклических германийорганических соединениях, число которых постоянно растет. Соединения с числом атомов в цикле от 3 до 13 подробно рассмотрены в обзоре [101]. Известны циклические органогермаполисиланы,



например пералкил-1-герма-2,3,4-трисилациклобутаны [102]. Были получены также теллурдигермираны $Ar_2Ge–Te–GeAr_2$ [103], фосфагермирен $Bu^tC=P–GeR_2$ (желтое вещество с т. пл. 89 °C для $R = (Me_3Si)_2CH–$) [104] и гермафосфетены с циклом GeCCP [105]. Очевидно, что возможности синтеза новых подобных соединений практически безграничны.

Олово [106, 107]

Оловоорганические соединения исследованы значительно шире, чем их германиевые аналоги, и находят применение в промышленности (см. дополнение 10.5) [108]. Синтезы обычно проводят стандартными методами (с. 134, 246, 341), наиболее распространены следующие:

с реактивом Гриньяра $SnCl_4 + 4RMgCl \longrightarrow SnR_4 + 4MgCl_2$ (R = Alk или Ar)

с алюминийорганическим соединением $3SnCl_4 + 4AlR_3 \longrightarrow 3SnR_4 + 4AlCl_3$ (только R = Alk)

прямое взаимодействие (метод Рохова)[3] $SnCl_4 + 2RX \longrightarrow R_2SnX_2$ (и R_nSnX_{4-n}) (только R = Alk)

В промышленности применяют все три метода, в лаборатории наиболее удобно иметь дело с реактивами Гриньяра (или соответствующими литиевыми производными). Значительно реже используют модифицированную реакцию Вюрца ($SnCl_4 + 4RCl \xrightarrow{8Na} SnR_4 + 8NaCl$). Превращение SnR_4 в частично галогенированные соединения легко осуществить реакцией обмена с $SnCl_4$. Восстановление R_nSnX_{4-n} с помощью $LiAlH_4$ дает соответствующие гидриды; гидростаннилирование (присоединение Sn–H) по двойной или тройной связи C–C представляет собой удобный путь получения несимметричных или гетероциклических оловоорганических соединений.

Большинство оловоорганических соединений можно рассматривать как производные от $R_nSn^{IV}X_{4-n}$ ($n = 1$–4) и даже соединения типа SnR_2 или $SnAr_2$ на самом деле являются циклическими олигомерами $(Sn^{IV}R_2)_x$ (с. 376). По физическим свойствам тетраорганостаннаны похожи на соответствующие углеводороды и тетраорганосиланы, но обладают более высокими плотностями, показателями преломления и т.п. Тетраорганостаннаны — бесцветные летучие жидкости или твердые вещества, состоящие из мономерных молекул. При обычных условиях они устойчивы к гидролизу и окислению, однако при прокаливании сгорают до SnO_2, CO_2 и H_2O. Легкость разрыва связи Sn–C под действием галогенов или других реагентов сильно зависит от природы органических заместителей и обычно увеличивается в последовательности Bu (наиболее устойчив) < Pr < Et < Me < винил < Ph < Bz < аллил < CH_2CN < CH_2CO_2R (наименее устойчив). Лабильность связей Sn–C и легкость протекания реакций перераспределения в смешанных оловоорганических системах долгое время мешали получить оптически активные соединения олова. Первый такой синтез был осуществлен лишь в 1971 г., когда удалось выделить и разделить на энантиомеры $[MeSn(4\text{-анизил})(1\text{-нафтил})\{CH_2CH_2C(OH)Me_2\}]$ [110]. В этом комплексе 4-координированный атом Sn является единственным хиральным центром.

Ассоциация через мостиковые алкильные группы, столь характерная для металлоорганических соединений элементов 1-й, 2-й и 13-й групп, для SnR_4 не наблюдается вовсе. Однако многие соединения с общей формулой R_3SnX или R_2SnX_2 прочно ассоциированы через мостиковые группы X, при этом КЧ атома Sn возрастает до 5, 6 и даже 7. Как и следовало ожидать, фтор в этой роли эффективнее других галогенов (почему?). Например, Ph_3SnF представляет собой строго линейный полимер с тригонально-бипирамидальным окружением атома Sn (КЧ 5); углы Sn–F–Sn и F–Sn–F равны 180°, а все расстояния Sn–F в цепи одинаковы (0,2146 нм) [111]. Напротив, Me_3SnF образует зигзагообразную цепочечную структуру (рис. 10.13, *а*) с неравными расстояниями Sn–F и заметным изгибом на атоме F (угол ~140°). Летучий хлорсодержащий аналог (Me_3SnCl, т. пл. 39,5 °C, т. кип. 154 °C) также демонстрирует зигзагообразное строение с углом Sn–Cl–Sn 151° и почти линейными фрагментами Cl–Sn–Cl (177°). Расстояния Sn–Cl в цепи разные (0,243 и 0,326 нм), но даже более длинное значительно меньше, чем сумма вандерваальсовых радиусов (0,385 нм) [112]. В то же время кристаллические Ph_3SnCl и Ph_3SnBr состоят из мономерных молекул с 4-координированными атомами Sn.

Me_2SnF_2 имеет слоистую структуру с октаэдрическим окружением атомов Sn, метильные группы находятся в *транс*-положении над и под слоем,

[3] Например, из MeCl при 175 °C в присутствии каталитических количеств CH_3I и NEt_3 получаются Me_2SnCl_2 (выход 39%), $MeSnCl_3$ (6,6%), Me_3SnCl (4,6%).

Дополнение 10.5. Применение оловоорганических соединений

Ни один металл не может сравниться с оловом по разнообразию способов применения металлоорганических производных. Первое оловоорганическое соединение было получено в 1849 г., однако широкое применение они нашли значительно позднее: мировое производство оловоорганических соединений с 1950 г. по 1980 г. выросло более чем в 700 раз.

Год	1950	1960	1965	1970	1975	1980
Производство, т в год	<50	2000	5000	15 000	25 000	35 000

Основное применение (75% по массе) оловоорганические соединения находят в качестве стабилизаторов для пластмасс на основе винилхлорида. Без таких добавок галогенсодержащие полимеры быстро разрушаются под действием тепла, света и кислорода и дают обесцвеченный хрупкий продукт. Наиболее эффективны в качестве стабилизаторов соединения типа R_2SnX_2, где R — алкильная группа (обычно *н*-октил), а X — анионная группа (лаурат, малеат и т.п.). Для упаковки продуктов подходят полимеры с *цис*-бутендиоатными группами $[Oct^i_2Sn{-}OC(O)CH{=}CHC(O)O]_n$ и S,S′-бис(изооктилмеркаптоэтаноат) $Oct^i_2Sn\{SCH_2C(O)OOct^i\}_2$; их используют, когда необходим бесцветный, прозрачный нетоксичный материал. Считается, что эффективность в роли стабилизаторов обусловлена следующими факторами: 1) они предотвращают дегидрохлорирование, замещая анионными группами X реакционноспособные атомы Cl в полимере; 2) они взаимодействуют с образующимся HCl и тем самым удаляют его, в противном случае HCl катализирует дальнейшее дегидрохлорирование; 3) они действуют как антиоксиданты и тем самым предотвращают разрушение полимера, инициируемое атмосферным кислородом.

Еще одно важное применение оловоорганические соединения находят в качестве вулканизаторов силиконов при комнатной температуре; в этой роли наиболее широко используются три соединения Bu_2SnX_2, где X — ацетат, 2-этилгексаноат или лаурат. Эти же соединения служат катализаторами реакций присоединения спиртов к изоцианатам в производстве полиуретанов.

Значительное количество (15–20%) оловоорганических соединений используется в сельском хозяйстве в качестве биоцидов; в этой роли наиболее активны производные с тремя органическими группами. Данное применение оловоорганических соединений чрезвычайно важно, поскольку в настоящее время более трети мирового урожая уничтожается такими вредителями, как грибки, бактерии, насекомые и сорняки. Успешное применение оловоорганических соединений в этой области обусловлено селективностью их токсического действия, они не опасны для млекопитающих (высших животных и человека). Кроме того, неорганические продукты их разложения абсолютно нетоксичны. Bu^n_3SnOH и Ph_3SnOAc подавляют рост грибов, паразитирующих на картофеле, сахарной свекле, арахисе и рисе. Они также уничтожают красного плодового клеща на яблонях и грушах. Другие соединения R_3SnX эффективны в борьбе с насекомыми, при этом они или действуют как химиостерилизаторы, или убивают личинки. $O(SnBu^n_3)_2$ — великолепный консервант для пищевых продуктов, для этой цели используют также производные Ph_3Sn– и (*цикло*-$C_6H_{11})_3Sn$–. Оловоорганические соединения применяют для защиты деревянных корпусов кораблей от обрастания водорослями и ракушками; краски, содержащие производные Bu^n_3Sn– или Ph_3Sn–, медленно выделяют эти остатки и обеспечивают длительную защиту от ракушек и от личинок древоточцев. Подобным образом защищают целлюлозные и шерстяные ткани от грибка и моли. R_3SnX используют и как бактериостатики в производстве бумаги из древесной пульпы.

Me_2SnCl_2 в настоящее время применяется вместо $SnCl_4$ для покрытия стекла тонкой пленкой SnO_2, поскольку с оловоорганическим соединением легче работать (твердое вещество, не вызывающее коррозию). Поверхность стекла (или керамики) обрабатывают парами Me_2SnCl_2 при температуре выше 450 °C; в зависимости от толщины образующегося слоя SnO_2 стекло становится прочнее, а поверхность можно сделать механически устойчивой, блестящей или электропроводной (с. 362).

Оловоорганические реагенты и промежуточные соединения находят все более широкое применение в органическом синтезе [109].

связанным мостиковыми атомами F (подобном тому, который присутствует в структуре SnF_4, с. 359). Более слабое связывание мостиковыми атомами Cl в Me_2SnCl_2 приводит к более искаженной структуре, показанной на рис. 10.13, *б*. Атом O даже более эффективный лиганд, чем F; среди многочисленных соединений R_3SnOR' и $R_2Sn(OR')_2$, изученных методом рентгеноструктурного анализа, было обнаружено только два с 4-координированным атомом Sn (возможно, из-за объемистых лигандов) — 1,4-$(Et_3SnO)_2C_6Cl_4$ и $[Mn(CO)_3\{\eta^5\text{-}C_5Ph_4(OSnPh_3)\}]$.

Обратной по отношению к полимеризации является реакция гетеролитического разрыва связи, приводящая к частицам типа R_3Sn^+ или R_3Sn^-.

Трехкоординационные оловоорганические (Sn^{IV}) катионы можно легко синтезировать при комнатной температуре с помощью реакций отщепления гидрида или галогенида в бензоле или других растворителях [113]. Ниже приведены примеры с R = Me, Bu, Ph:

$$R_3SnH + Ph_3CClO_4 \longrightarrow [R_3Sn]^+[ClO_4]^- + Ph_3CH$$

$$R_3SnCl + AgClO_4 \longrightarrow [R_3Sn]^+[ClO_4]^- + AgCl$$

$$R_3SnH + B(C_6F_5)_3 \longrightarrow [R_3Sn]^+[B(C_6F_5)_3H]^-$$

Ярко выраженная ионная природа этих (видимо, плоских) частиц подтверждается данными криоскопии, электропроводностью и расположением

Рис. 10.13. Кристаллические структуры Me_3SnF (*а*) и Me_2SnCl_2 (*б*), демонстрирующие склонность к полимеризации за счет связей Sn–X···Sn

сигнала ЯМР ^{119}Sn далеко в слабом поле. Соли соответствующих анионов Ph_3Sn^- легко получить нагреванием Ph_3SnH или Sn_2Ph_6 со щелочным металлом. Комплекс с краун-эфиром (с. 100) $[K(18\text{-краун-}6)]^+[Ph_3Sn]^-$ был изучен методом РСА; оказалось, что в кристаллах присутствуют дискретные пирамидальные анионы с расстояниями Sn–C 0,2224 нм (ср. с 0,212 нм в $SnPh_4$) и углами C–Sn–C 96,9° [114]. В качестве примера металлоорганического 7-координационного пентагонально-бипирамидального комплекса олова(IV) можно привести $[SnEt_2(\eta^5\text{-dapt})]$, в котором аксиальные позиции занимают две этильные группы, а в экваториальной плоскости располагается фрагмент $(\eta^5\text{-}N_3O_2)$ из лиганда dapt (H_2dapt = 2,6-диацетилпиридинбис(2-теноилгидразон)) [115].

Для оловоорганических соединений весьма характерна катенация, производные дистаннана можно синтезировать стандартными методами (см. про Ge, с. 372). Органодистаннаны более реакционноспособны, чем органодигерманы, Например, Sn_2Me_6 (т. пл. 23 °C) воспламеняется на воздухе при температуре кипения (182 °C) и медленно поглощает кислород при комнатной температуре, образуя $(Me_2Sn)_2O$. Высшие полистаннаны можно получить следующими способами:

$$2Me_3SnBr + NaMe_2SnSnMe_2Na \xrightarrow{NH_3(ж)} Me_3Sn(SnMe_2)_2SnMe_3 \text{ (масло)}$$

$$3Ph_3SnLi + SnCl_2 \longrightarrow [(Ph_3Sn)_3SnLi] \xrightarrow{Ph_3SnCl} Sn(SnPh_3)_4 \text{ (т. пл. } \sim 320\ °C)$$

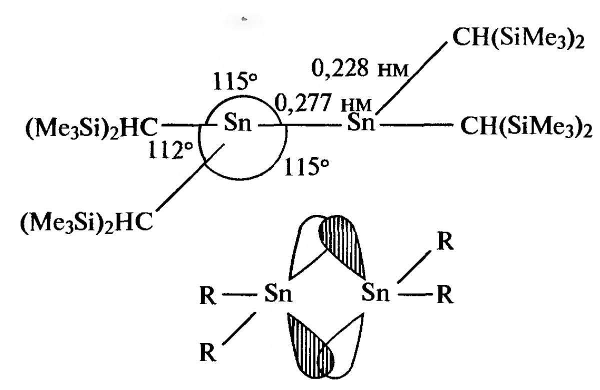
Неразветвленные цепочечные соединения известны по крайней мере до Sn_6, например $Ph_3Sn(Bu^t_2Sn)_n \cdot SnPh_3$ (n = 0–4) [116]. Циклодиалкилстаннаны(IV) также нетрудно получить. Например, взаимодействие Me_2SnCl_2 с Na в жидком NH_3 дает *цикло*-$(SnMe_2)_6$ и ациклический $X(SnMe_2)_nX$ (n = 12–20). Желтое кристаллическое вещество с формулой *цикло*-$(SnEt_2)_9$ получается почти количественно, если Et_2SnH_2, растворенный в смеси толуола и пиридина, подвергнуть каталитическому дегидрогенированию при 100 °C в присутствии небольшого количества Et_2SnCl_2. Аналогичным образом в зависимости от условий можно получить $(SnEt_2)_6$, $(SnEt_2)_7$, $(SnBu^t_2)_4$, $(SnBu^i_2)_4$, $(SnBu^i_2)_6$ и $(SnPh_2)_5$ в виде очень реакционноспособных масел или твердых веществ желтого или красного цвета [34]. Гексамер $(SnPh_2)_6$ существует в виде бесцветных кристаллов, построенных из циклических молекул в конформации кресло (I), причем расстояния Sn–Sn очень близки к расстояниям в α-Sn (0,280 нм) (с. 351). Известны и маленькие циклы, например [*цикло*-$(SnR_2)_3$], где R = 2,4,6-триизопропилфенил [117], и даже пропеллан [1.1.1]-Sn_5R_6 (структура II на рисунке, R = 2,6-$C_6H_3Et_2$) [118]. Последнее соединение было получено с выходом 13% в виде темных сине-фиолетовых кристаллов при термолизе *цикло*-Sn_3R_6 в ксилоле при 200 °C. Аксиальное расстояние Sn–Sn равно 0,337 нм, что намного больше самой длинной из ранее известных связей Sn–Sn (0,305 нм); это может означать, что в структуру частицы вносит существенный вклад бирадикал.

(I) (II)

Истинные мономерные металлоорганические соединения олова(II) весьма малочисленны. Циклопентадиенильное производное $[Sn(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ (которое получают в виде белых кристаллов (т. пл. 105 °С) взаимодействием NaC_5H_5 и $SnCl_2$ в ТГФ) по строению похоже на германоцен (**12**) (с. 373), угол, определяемый на атоме Sn центрами циклов C_5, равен 143,7° и 148,0° в двух независимых молекулах [119]. Интересно отметить, что среднее значение 146° всего на 1° больше, чем соответствующее значение для $[Sn(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$; из этого факта следует, что величина угла обусловлена в основном электронными, а не стерическими факторами. Однако в случае еще более объемистых лигандов $\eta^5\text{-}C_5Ph_5$ два плоских цикла C_5 строго параллельны и находятся в заторможенной конформации, так что в целом комплекс имеет симметрию S_{10} [120]. Известны также гетеростанноцены, например производное пиррола $[Sn(\eta^5\text{-}C_4Bu^t{}_2H_2N)_2]$ (в котором CH-группа замещена на изоэлектронный атом N), в этом случае угол, задаваемый центрами циклов и атомом Sn, составляет 142,5° [121]. Родственный «полусэндвичевый» катион *нидо*-$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Sn:]^+$, изоструктурный *нидо*-$B_6H_{10}$ (с. 152), можно получить с небольшим выходом обработкой $[Sn(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$ эфирным раствором HBF_4. При этом образуются бесцветные кристаллы $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Sn]BF_4$, достаточно чувствительные к воздуху и влаге [122]. В составе соли с трифторметансульфонатом ($X^- = CF_3SO_3^-$) катион вступает в необычную реакцию с BI_3, которая приводит к замещению апикального атома Sn на группу {BI} и образованию пентакарба-аналога B_6H_{10} [123]:

$$\textit{нидо-}[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Sn]^+X^- + BI_3 \longrightarrow \textit{нидо-}[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)BI]^+X^- + SnI_2$$

Стабилизация соединений диалкилолова(II) R_2Sn: с σ-связями (то же относится к Ge и Pb) может быть достигнута с помощью объемистых групп R. Первое такое соединение $[Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2]$ было синтезировано прямым взаимодействием $LiCH(SiMe_3)_2$ с $SnCl_2$ или $[Sn\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ в эфире. Вещество представляло собой красные кристаллы (т. пл. 136 °С), чувствительные к воздуху [124, 125]. В газовой фазе и бензольном растворе соединение мономерно; с химической точки зрения оно ведет себя как «станнилен», замещая CO в $M(CO)_6$ с образованием $[Cr(CO)_5(SnR_2)]$ (оранжевого цвета) и $[Mo(CO)_5(SnR_2)]$ (желтого цвета) [124, 126]. Однако в твердом состоянии формируются димеры; возможно, неподеленная электронная пара на каждом атоме Sn действует при этом как донор по отношению к вакантным орбиталям соседнего атома, в результате возникает слабая изогнутая двойная связь, как показано схематически на рисунке внизу [125, 127]. Таким образом можно объяснить ориентацию четырех групп $\{\text{-}CH(SiMe_3)_2\}$.



Для сохранения мономерной формы SnR_2 в кристаллах нужно использовать заместители R с функциональными группами, т.е. вводить в них хелатные заместители. Например, в $\{\text{–}CH(SiMe_3)_2\}$ заменить атом H на 2-пиридил-группу [128].

Были получены устойчивые станнаэтены >C=Sn< [129] и станнафосфены >Sn=P< [130], и в этих случаях для предотвращения олигомеризации использованы объемистые заместители.

Свинец [131]

Металлоорганическая химия свинца не столь обширна, как у олова, хотя известно свыше 2000 свинецорганических соединений, а $PbEt_4$ производился в значительно большем количестве, чем любое другое металлоорганическое соединение (с. 350). В лаборатории свинецорганические соединения удобнее всего получать действием LiR, RMgX или AlR_3 на соединения свинца(II) (например, $PbCl_2$) или свинца(IV) (R'_2PbX_2, R'_3PbX, K_2PbCl_6). В промышленности обычно используют реакцию RX со сплавом Pb/Na, можно также применять электролиз RMgX, M^IBR_4 или M^IAlR_4 со свинцовым анодом. Простые тетраалкилы — это летучие жидкости, состоящие из мономерных молекул, они перегоняются с водяным паром без разложения. $PbPh_4$ (т. пл. 227–228 °С) термически еще более устойчив: его можно перегнать при 240 °С (при 15–20 мм рт. ст.), однако выше 270 °С он разлагается. Диплюмбаны значительно менее устойчивы, а из высших плюмбанов известен только $Pb(PbPh_3)_4$ — твердое вещество красного цвета, термически неустойчивое и очень реакционноспособное.

Снижение термической устойчивости металлоорганических соединений элементов 14-й группы по мере увеличения атомного номера M отражает

уменьшение энергии связей М–С и М–М. Это, в свою очередь, связано с увеличением атомных размеров и, следовательно, увеличением межатомных расстояний (см. таблицу).

М	C	Si	Ge	Sn	Pb
Расстояние М–С в MR_4, нм	0,154	0,194	0,199	0,217	0,227

Параллельно с уменьшением устойчивости возрастает реакционная способность соединений, последняя увеличивается также благодаря усилению полярности связей и доступности низких по энергии вакантных орбиталей для благоприятных с энергетической точки зрения путей реакции.

Следует отметить, что получение алкил- и арилпроизводных с использованием соединений Pb^{II} в качестве исходных реагентов всегда приводит к металлоорганическим производным Pb^{IV}. Из металлоорганических соединений Pb^{II} известны только $Pb[CH(SiMe_3)_2]_2$ (вещество пурпурного цвета), циклопентадиенильное соединение $Pb(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ и его производное с метилированными циклами. Как и в оловосодержащем аналоге, в $Pb(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ в газовой фазе пятичленные циклы не параллельны, угол на атоме Pb равен 135±15°. Известны две кристаллические формы; ромбическая полиморфная модификация имеет необычную цепочечную структуру, показанную на рис. 10.14 [132]: один цикл C_5H_5 расположен между двумя атомами Pb перпендикулярно направлению Pb–P, в то время как другой цикл C_5H_5 связан (более прочно) лишь с одним атомом Pb. Можно полагать, что цепочечный полимер возникает в результате взаимодействия неподеленной электронной пары на данном атоме Pb с соседним циклом C_5H_5; трехцентровая связь

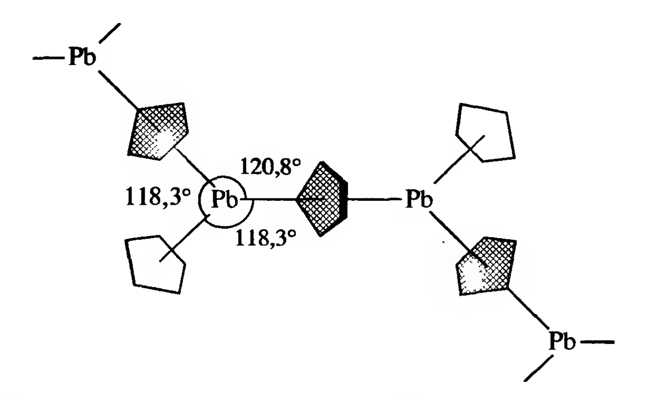


Рис. 10.14. Схематическое изображение цепочечной структуры ромбического $Pb(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$. Для дважды координированного цикла C_5H_5 (заштрихован) $(Pb\text{–}C)_{ср}$ равно 0,306 нм, а для «концевого» цикла C_5H_5 $(Pb\text{–}C)_{ср}$ — 0,276 нм; расстояние Pb···Pb в цепи составляет 0,564 нм

Рис. 10.15. Схематическое изображение цепочечной структуры $[Pb^{II}(AlCl_4)_2(\eta^6\text{-}C_6H_6)]\cdot C_6H_6$: расстояния Pb–Cl лежат в интервале 0,285–0,322 нм, $(Pb\text{–}C)_{ср}$ для связанного C_6H_6 равно 0,311 нм, а расстояние от атома Pb до центра этого цикла — 0,277 нм

образуется за счет перекрывания двух направленных навстречу друг другу sp^2-гибридизованных орбиталей на двух атомах Pb, расположенных в цепи последовательно, с молекулярной σ-орбиталью (A_2'') группы C_5H_5, при этом формируются одна связывающая МО, одна несвязывающая и одна разрыхляющая; первые две заполнены, а третья — свободна. Напротив, соединение $[Pb(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$, образующее интенсивно-красные кристаллы (т. пл. 100–105 °С), мономерно в твердом состоянии [119]; угол, задаваемый центрами циклов на атоме Pb, равен 151° (т.е. даже больше, чем в аналогичном производном Sn); циклы слегка развернуты, поэтому расстояния Pb–C неодинаковы (0,269–0,290 нм).

Еще одно необычное металлоорганическое соединение Pb^{II} — η^6-бензольный комплекс $[Pb^{II}(AlCl_4)_2\cdot(\eta^6\text{-}C_6H_6)]\cdot C_6H_6$, в котором Pb^{II} имеет координационное окружение в виде искаженной пентагональной бипирамиды, причем одна аксиальная позиция занята атомом Cl, а другая — центром бензольного кольца (рис. 10.15). Вторая молекула C_6H_6 сольватационная, она расположена далеко от атома металла. Обе группы $\{AlCl_4\}$ выступают как хелатные лиганды, одна из них занимает одну аксиальную позицию и одну экваториальную, а другая занимает по две экваториальные позиции у двух атомов Pb, образуя между ними мостик и связывая их в цепь. Существует подобное соединение Sn^{II} с такой же структурой. Обсуждение проблемы связывания можно посмотреть в оригинальной работе [133].

Координационная химия свинца(II) с традиционными лигандами из элементов 14–16-й групп и макроциклическими лигандами подробно рассмотрена в обзоре [134].

Литература

1 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, 6th edn., Journal of Chemical Education Publ., 1956, 910 pp. Germanium, pp. 683–693; Tin and lead, pp. 41–47.

2 J.J. Chisholm, Lead poisoning, *Scientific American*, **224**, 15–23 (1971). Перепечатана как гл. 36 в: *Chemistry in the Environment, Readings from Scientific American*, pp. 335–343. W.H. Freeman, San Francisco, 1973. См. также: R.M. Harrison, D. P.H. Laxen, *Lead Pollution*, Chapman & Hall, London, 1981, 175 pp.; T.C. Hutchinson, K.N. Meema (eds), *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*, SCOPE 31, Wiley, Chichester, 1987, 384 pp.

3 R.D. Penhallurick, *Tin in Antiquity*, Institute of Metals Publication, 1986, 271 pp.

4 A. MacMillan (ed.), *Base Metals Handbook*, Woodhead Publ., Cambridge, 1993. См. также ссылки [6, 9].

5 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., vol. 12, pp. 540–555 (1994) Германий и его соединения.

6 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., vol. 23, pp. 18–77 (1983). Олово, его сплавы и соединения.

7 *Minerals year book. Vol. 1: Metals and Minerals*, 1991, US Dept. of the Interior, Bureau of Mines. Ge pp. 649–654; Sn pp. 1591–1612; Pb pp. 873–910.

8 R. Wolff, *Tin Market Report*, Metal Bulletin Books Ltd., Worcester Park, Surrey, 1991.

9 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., vol. 15, pp. 69–158 (1995). Свинец, его сплавы и соединения.

10 A.T. Kuhn (ed.), *The Electrochemistry of Lead*, Academic Press, London, 1977, 467 pp. H. Bode, *Lead-Acid Batteries*, Wiley, New York, 1977, 408 pp.

11 J.D. Kennedy, W. McFarlane, in J. Mason (ed.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, 1987, Chap. 11, pp. 305–333 (Si, Ge, Sn, Pb). См. также: B. Wrackmeyer, *Ann. Rept. NMR Spectrosc.*, 16, 73–186 (1985).

12 N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, 1971, 659 pp. T.C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, 1976, 254 pp.

13 P.G. Harrison (ed.), *Chemistry of Tin*, Blackie, Glasgow, 1989, 461 pp.

14 J.A. Zubieta, J.J. Zuckerman, Structural tin chemistry, *Prog. Inorg. Chem.*, **24**, 251–475 (1978). Очень хороший обзор, содержит много структурных данных, рисунков и более 750 ссылок.

15 J.A. Kerr, Bond strengths in polyatomic molecules, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd edn., 1992—1993, pp. 9.138–9.145.

16 W.E. Dasent, *Inorganic Energetics*, 2nd edn., Cambridge Univ. Press, 1982, 185 pp.

17 C.F. Shaw, A.L. Allred, *Organometallic Chem. Rev.*, **5A**, 95–142 (1970).

18 J.D. Corbett, *Prog. Inorg. Chem.*, **21**, 129–155 (1976).

19 G. Thirase, E. Weiss, H.J. Henning, H. Lechert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **417**, 221–228 (1975).

20 H.G. Ang, F. Klee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 310–312 (1989).

21 S.R. Stobart, M.R. Churchill, F.J. Hollander, W.J. Youngs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 911–912 (1979).

22 G. Thiele, H.W. Rotter, K.D. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **545**, 148–156 (1987); 571, 60–68 (1989).

23 J.C. Taylor, P.W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1834–1838 (1973).

24 C.C. Hsu, R.A. Geanangel, *Inorg. Chem.*, **19**, 110–119 (1980).

25 R.C. McDonald, H. Ho-Kuen Hau, K. Eriks, *Inorg. Chem.*, **15**, 762–765 (1976).

26 M. F.A. Dove, R. King, T.J. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 944–945 (1973).

27 M. Ruchaud, C. Mirambet, L. Fournes, J. Grannec, J.L. Soubeyroux, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **590**, 173–180 (1990).

28 H. Kiriyama, K. Kitahama, O. Nakamura, R. Kiriyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1389–1395 (1973).

29 H.J. Haupt, F. Huber, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **422**, 97–103 (1976).

30 M. Veith, B. Güdicke, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **579**, 99–110 (1989).

31 Z. Demidowicz, R.L. Johnston, J.C. Machell, D. M.P. Mingos, I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1751–1756 (1988).

32 M.G.B. Drew, D.G. Nicholson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1543–1549 (1986).

33 J. Anderson, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 1730, 2543, 3813 (1973).

34 R.A. Howie, W. Moser, I.C. Trevena, *Acta Cryst.*, **B28**, 2965–2971 (1972).

35 J.D. Donaldson, J. Silver, S. Hadjiminolis, S.D. Ross, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1500–1506 (1975); 1980–1983 (1975); J.D. Donaldson, J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 666–669 (1973).

36 J.M. Coddington, M.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2223–2227 (1989).

37 A.C. Sau, R.O. Day, R.R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **20**, 3076–3081 (1981); *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7972–7973 (1980).

38 N.N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects, and Nonstoichiometry*, pp. 59–60, Butterworths, London, 1968.

39 E.W. Abel, Lead, Chap. 18 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 105–146, Pergamon Press, Oxford, 1973.

40 A. Aquilino, M. Cannas, A. Christini, G. Marongiu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 347–348 (1978).

41 H.-J. Riebe, H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **571**, 139–147 (1989).

42 W.D. Honnick, J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **15**, 3034–3037 (1976).

43 K. Bernet, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **571**, 101–112 (1989).

44 W.B. White, R. Ray, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 242–247 (1964). См. также ссылки из этой статьи.

45 J.S. Anderson, M. Sterns, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 272–285 (1959).

46 J.D. Donaldson, D.C. Puxley, *Acta Cryst.*, **B28**, 864–867 (1972).

47 A.D. Christie, R.A. Howie, W. Moser, *Inorg. Chim. Acta*, **36**, L447–L448 (1979).

48 K.C. Molloy, K. Quill, D. Cunningham, P. McArdle, T. Higgins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 267–273 (1989).

49 R.N. Butler, in J.S. Pizey (ed.), *Synthetic Reagents*, Vol. 3, pp. 278–419, Wiley, Chichester, 1977.

50 L.M. Engelhardt, J.M. Patrick, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **42**, 335–338 (1989); L.M. Engelhardt, B.M. Furphy, J. McB. Harrowfield, J.M. Patrick, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 595–599 (1989).

51 L.M. Engelhardt, D.L. Kepert, J.M. Patrick, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **42**, 329–334 (1989).

52 D.L. Kepert, J.M. Patrick, B.W. Skelton, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **41**, 157–158 (1988).

53 E.W. Abel, Tin, Chap. 17 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 43–104, Pergamon Press, Oxford, 1973.
54 W.S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **562**, 23–30 (1988).
55 W.S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1041–1045 (1994).
56 K.C. Swamy, R.O. Day, R.R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7543–7544 (1988).
57 A.C. Sau, R.O. Day, R.R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1264–1265 (1981); *Inorg. Chem.*, **20**, 3076–3081 (1981).
58 S.W. Ng, C. Wei, V.G.K. Das, T.C.W. Mak, *J. Organometallic Chem.*, **334**, 283–293 (1987).
59 S.W. Ng, C. Wei, V.C.K. Das, G.B. Jameson, R.J. Butcher, *J. Organometallic Chem.*, **365**, 75–82 (1989).
60 W.S. Sheldrick, H.G. Braunbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1300–1306 (1993).
61 J.C. Huffman, J.P. Haushalter, A.M. Umarji, G.K. Shenoy, R.C. Haushalter, *Inorg. Chem.*, **23**, 2312 2315 (1884).
61a S.S. Dhingra, R.C. Haushalter, *Polyhedron*, **13**, 2775–2779 (1994).
62 S. Pohl, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **15**, 162 (1976).
63 B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M.F. Lappert, J.L. Atwood, R.D. Rogers, M.J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2088–2089 (1980); T. Fjeldberg, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S.J. Smith, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 939–941 (1985).
64 M.F. Lappert, M.J. Slade, J.L. Atwood, M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 621–622 (1980).
65 S.M. Hawkins, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A.K. Rai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1689–1690 (1986) (и ссылки из этой статьи); C. Glidewell, D. Lloyd, K.W. Lumbard, J.S. McKechnie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2981–2987 (1987).
66 W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **31**, 1485–1488 (1992).
67 H. Braunschweig, R.W. Chorley, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1311–1313 (1992).
68 M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 223–224 (1985); C. Glidewell, D. Lloyd, K.W. Lumbard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 501–508 (1987); J. Kocher, M. Lehnig, W.P. Neumann, *Organometallics*, **7**, 1201–1207 (1988); M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 359–361 (1990); P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1587–1589 (1990); A. Meller, G. Ossig, W. Maringgele, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, S. Freitag, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1123–1124 (1991); R.W. Chorley, P.B. Hitchcock, B.S. Jolly, M.F. Lappert, G.A. Lawless, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1302–1303 (1991); R.W. Chorley, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 525–526 (1992); M. Veith, M. Notzel, L. Stahl, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 620, 1264–1270 (1994). См. также: Polyhedra Symposia-in-Print No. 12, M.J. Hampden-Smith (ed.), *Polyhedron*, **10**, 1147–1309 (1991).
69 H.H. Karsch, A. Appelt, G. Muller, *Organometallics*, **5**, 1664–1670 (1986) (и ссылки из этой статьи).
70 H.H. Karsch, B. Deubelly, J. Reide, G. Muller, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 673–674 (1987).
70a M. Asbrand, B. Eisenmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1837–1843 (1994).
71 A.J. Edwards, K.L. Khallow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 50–51 (1984).
72 H.H. Karsch, B. Deubelly, J. Reide, G. Muller, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 674–676 (1987).
73 W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 1062–1063 (1985).
74 P.A. Edwards, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 16, 903–907 (1977); J.D. Corbett, P.A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3313–3317 (1977).
75 C. H.E. Belin, J.D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7163–7169 (1977).
76 S.C. Critchlow, J.D. Corbett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 236–237 (1981); M.J. Rothman, L.S. Bartell, L.L. Lohr, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2482–2483 (1981).
77 R.C. Burns, J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2804–2810 (1982); *Inorg. Chem.*, **24**, 1489–1492 (1985) ([KSn_9^{3-}]).
78 R.W. Rudolph, W.L. Wilson, R.C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2480–2481 (1981) (и ссылки из этой статьи); W.L. Wilson, R.W. Rudolph, L.L. Lohr, R.C. Taylor, P. Pyykko, *Inorg. Chem.*, **25**, 1535–1541 (1985).
79 L.L. Lohr, *Inorg. Chem.*, **20**, 4229–4235 (1981); R.C. Burns, R.J. Gillespie, J.A. Barnes, M.J. McGlinchey, *Inorg. Chem.*, **31**, 799–807 (1982); G. Kliche, H.G. von Schnering, M. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **608**, 131–134 (1992).
80 S.P. Foster, K.M. Mackay, B.K. Nicholson, *Inorg. Chem.*, **24**, 909–913 (1985).
81 B.W. Eichhorn, R.C. Haushalter, W.T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8704–8706 (1988); B.W. Eichhorn, R.C. Haushalter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 937–938 (1990).
82 A. Ceriotti, F. Demartin, B.T. Heaton, P. Ingallina, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, N. Masciocchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 786–787 (1989).
83 T.G. Spiro, D.H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **8**, 856–861 (1969).
84 C. Gaffney, P.G. Harrison, T.J. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1251–1252 (1980).
85 R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 695–697 (1990).
86 C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH, Weinheim, 1989, pp. 115–146.
87 P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgè, Chap. 10 in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (eds), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 2, pp. 399–518 (1982) (716 refs).
88 T.J. Barton, E.A. Kline, P.M. Garvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3078 (1973); J. Barrau, J. Escudie, J. Satge, *Chem. Rev.*, **90**, 283–319 (1990) (и ссылки из этой статьи).
89 C. Couret, J. Escudie, J. Satge, M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4411–4412 (1987).
90 M. Lazraq, C. Couret, J. Escudie, J. Satge, M. Soufiaoui, *Polyhedron*, **10**, 1153–1161 (1991) (и ссылки из этой статьи).
91 T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E.R. Schilling, M.F. Lappert, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1551–1556 (1986).
92 D.E. Goldberg, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, K.M. Thomas, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2387–2394 (1986).
93 W. Ando, T. Tsumuraya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1514–1515 (1987).
94 K.M. Baines, J.A. Cooke, J.J. Vittal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1484–1485 (1992).
95 A. Sekiguchi, H. Sakurai, Chap. 7 in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, pp. 101–124 (1992).
96 A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 55–56 (1989).

97 M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 198–199 (1989).
98 P. Jutzi, B. Hampel, M.B. Hursthouse, A.J. Howes, *Organometallics*, **5**, 1944–1948 (1986).
99 M. Grenz, E. Hahn, W. — W. Du Mont, J. Pickardt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **23**, 61–63 (1984).
100 R.R. Holmes, R.O. Day, A.C. Sau, C.A. Poutasse, J.M. Holmes, *Inorg. Chem.*, **25**, 607–611 (1986) (и ссылки из этой статьи).
101 P. Mazerolles, pp. 139–193 in H.W. Roesky (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam (1989).
102 H. Suzuki, K. Okabe, N. Sato, Y. Fukuda, H. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1298–1300 (1991).
103 T.T. Sumuraya, Y. Kabe, W. Ando, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1159–1160 (1990).
104 A.H. Cowley, S.W. Hall, C.M. Nunn, J.M. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 753–754 (1988).
105 M. Andrianarison, C. Couret, J. — P. Declercq, A. Dubourg, J. Escudie, J. Satge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 921–923 (1987).
106 A.G. Davies, P.J. Smith, Chap. 11 in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (eds), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 2, pp. 519–627 (1982) (722 refs).
107 I. Omae, *Organotin Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1989, 355 pp.
108 C.J. Evans, S. Karpel, *Organotin Compounds in Modern Technology*, Journal of Organometallic Chemistry Library, vol. 16, Elsevier, Amsterdam, 1985, 280 pp.; S.J. Blunden, P.A. Cusack, R. Hill, *The Industrial Uses of Tin Chemicals*, Royal Society of Chemistry, London, 1985, 346 pp.; K. Das, S.W. Ng, M. Gielen, *Chemistry and Technology of Silicon and* Tin, Oxford University Press, Oxford, 1992, 608 pp.
109 M. Pereye, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth, London, 1987, 342 pp.; J.K. Stille, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 508–524 (1986).
110 M. Gielen, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 198–202 (1973).
111 D. Tudela, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1069–1071 (1992).
112 M.B. Hossain, J.L. Lefferts, K.C. Molloy, D. van der Helm, J.J. Zuckerman, *Inorg. Chim. Acta*, **36**, L409–L410 (1979).
113 J.B. Lambert, B. Kuhlmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 931–932 (1992).
114 T. Birchall, J.A. Vetrone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 877–879 (1988).
115 C. Carini, G. Pelizzi, P. Tarasconi, C. Pelizzi, K.C. Molloy, P.C. Waterfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 289–293 (1989).
116 S. Adams, M. Drager, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1255–1256 (1987).
117 S. Masamune, L.R. Sita, *J. Am. Chem Soc.*, **107**, 6390–6391 (1985).
118 L.R. Sita, R.D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6454–6456 (1989).
119 J.L. Atwood, W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 925–927 (1981).
120 M.J. Heeg, C. Janiak, J.J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4259–4261 (1984).
121 N. Kuhn, G. Henkel, S. Stubenrauch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 760–761 (1992).
122 P. Jutzi, F. Kohl, C. Kruger, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 59–61 (1979).
123 F. Kohl, P. Jutzi, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **22**, 56 (1983).
124 P.J. Davidson, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 317 (1973).
125 D.E. Goldberg, D.H. Harris, M.F. Lappert, K.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 261–262 (1976).
126 J.D. Cotton, P.J. Davidson, D.E. Goldberg, M.F. Lappert, K.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 336–338 (1988).
127 P.J. Davidson, D.H. Harris, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2268–2274 (1976); D.E. Goldberg, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, K.M. Thomas, A.J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E.R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2387–2394 (1986). См. также: U. Lay, H. Pritzkow, H. Grutzmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 260–262 (1992) (изомерные структуры кристаллического $[Sn\{C_6H_2(CF_3)_3\text{-}2,4,6\}_2]$, а именно желтая мономерная форма (т. пл. 76 °C) и ярко-красная форма (т. пл. 66 °C), в которой присутствуют слабо связанные димеры с очень длинным расстоянием Sn–Sn (0,364 нм)).
128 L.M. Engelhardt, B.S. Jolly, M.F. Lappert, C.L. Raston, A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 336–338 (1988).
129 H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 546–548 (1987).
130 H. Ranaivonjatovo, J. Escudie, C. Couret, J. Satge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1047–1048 (1992).
131 P.G. Harrison, Chap. 12 in G. Wilkinson, F. G.A. Stone, E.W. Abel (eds), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 2, pp. 629–680 (1982) (419 refs).
132 C. Panattoni, G. Bombieri, U. Croato, *Acta Cryst.*, **21**, 823–826 (1966).
133 A.G. Gash, P.F. Rodesiler, E.L. Amma, *Inorg. Chem.*, **13**, 2429–2434 (1974); J.L. Lefferts, M.B. Hossain, K.C. Molloy, D. van der Helm, J.J. Zuclerman, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 309–310 (1980).
134 J. Parr, *Polyhedron*, **16**, 551–566 (1997).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

11 Азот

11.1. Введение

Азот — самый распространенный из встречающихся в свободном виде элемент, доступный человеку. Он составляет 78,1% по объему в атмосфере (т.е. 78,3 ат.% или 75,5 мас.%) и ежегодно производится из этого источника промышленностью в мультимегатонном масштабе. В связанном состоянии он необходим для всех форм жизни и составляет в среднем около 15% по весу в белках. Промышленное связывание азота для получения сельскохозяйственных удобрений и других химических продуктов в настоящее время ведется в широком масштабе во многих странах, и число молей производимого безводного аммиака превосходит число молей любого другого получаемого соединения. Действительно, из пятнадцати продуктов химической промышленности США, производимых в наибольшем объеме, пять содержат азот (рис.11.1) [1]. Это влечет за собой важные последствия, в основном положительные, но иногда и отрицательные, так как из всех вторжений человека в природные циклы промышленное связывание азота является самым широким. Эти вопросы будут глубже рассмотрены в следующих разделах.

«Открытие» азота в 1772 г. обычно приписывается Дэниелу Резерфорду, хотя газ был также независимо выделен примерно в то же время К. Шееле и Х. Кавендишем. Резерфорд (по предложению своего учителя Джозефа Блэка, который ранее открыл CO_2, с. 256) изучал свойства «воздуха», оставшегося после сожжения углеродсодержащих веществ при ограниченном доступе воздуха; он удалял CO_2 при помощи KOH и таким образом

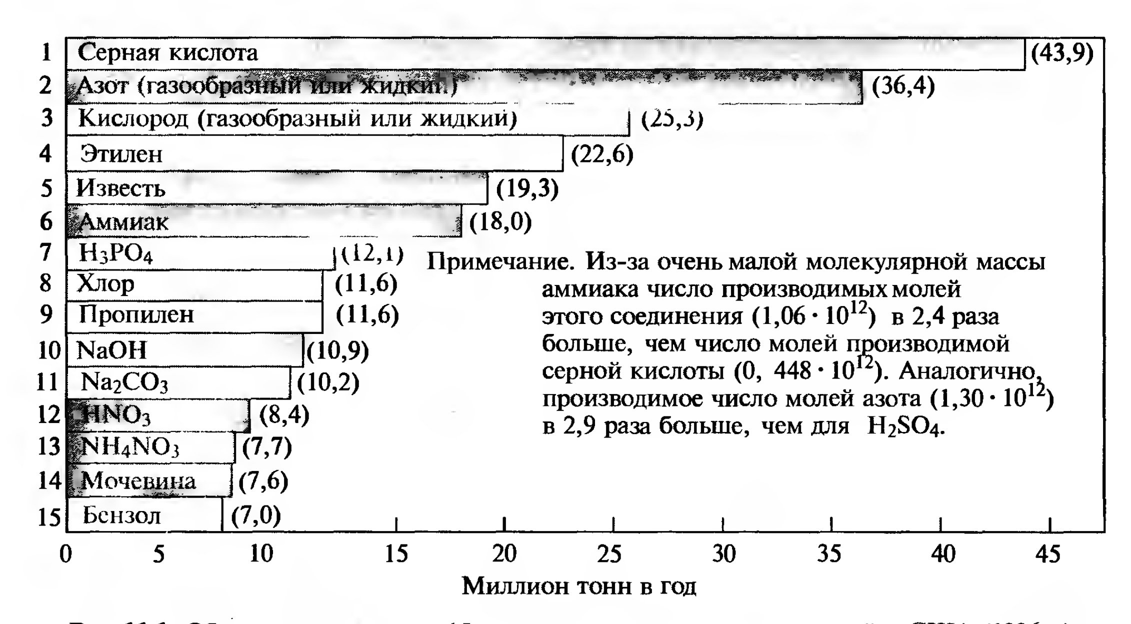


Рис. 11.1. Объемы производства 15 основных химических соединений в США (1996 г.)

получал азот, который, как он думал, был обычным воздухом, отнявшим флогистон от сгоревшего вещества. Мнение о том, что азот является отдельным элементом, оспаривалось некоторыми учеными даже в 1840 г., несмотря на работы А. Лавуазье. Название *nitrogen* было предложено Жаном-Антуаном-Клодом Шапталем в 1790 г., когда стало понятно, что элемент является составной частью азотной кислоты и нитратов (от греч. νιτρον — *nitron*, «нитрон»; γενναν — порождать). Лавуазье предпочитал *azote* (от греч. αζωτικος — безжизненный) из-за свойства этого газа вызывать удушье, это слово до сих пор используется во французском языке и в таких формах как азо, диазо, азид и т.д. Немецкое название *Stickstoff* относится к тому же свойству (*sticken* — задыхаться, душить).

Соединения азота имеют впечатляющую историю. Хлорид аммония впервые был упомянут в «*Истории*» Геродота (V в. до н.э.), а соли аммония, как и нитраты, азотная кислота и «царская водка», были хорошо известны ранним алхимикам [2]. Некоторые важные даты в последующем развитии химии азота приведены в дополнении 11.1. Интересные открытия совершаются и в настоящее время; например, механизмы поглощения азота бактериями при температуре и давлении окружающей среды до сих пор являются сферой активных исследований. Несколько обзоров, монографий и тезисов конференций на эту тему было опубликовано в последнее время [3–6].

11.2. Элемент

11.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Несмотря на свою доступность в атмосфере, азот сравнительно мало распространен в горных породах и в почве. Со значением $1{,}9 \cdot 10^{-3}\%$ азот, наряду с Ga, занимает 33-е место по распространенности; он близок к Nb ($2{,}0 \cdot 10^{-3}\%$) и Li ($1{,}8 \cdot 10^{-3}\%$). Основные минералы: KNO_3 (селитра) и $NaNO_3$ (чилийская селитра). Оба они широко распространены, обычно в малых количествах, в виде солевых отложений в засушливых областях и в виде выветриваний на почвах и в пещерах. $NaNO_3$ изоморфен с кальцитом (с. 112), а KNO_3 изоморфен с арагонитом (с. 112), поскольку ионы NO_3^- и CO_3^{2-} близки по размерам, а K^+ значительно крупнее, чем Na^+ и Ca^{2+}. Основные месторождения KNO_3 находятся в Индии и меньшие количества в Боливии, Италии, Испании и бывшем Советском Союзе. Обширные залежи $NaNO_3$ находятся в пустынях на севере Чили, где селитра встречается с другими минералами, такими как NaCl, Na_2SO_4 и KNO_3, на восточных склонах береговых горных цепей на высоте 1200–1500 м. В связи с развитием производства синтетического аммиака и азотной кислоты эти крупные месторождения больше не служат основным источником нитратов, хотя до 1920-х гг. они играли важную роль в сельском хозяйстве, как и залежи птичьего помета (гуано) на некоторых островах.

Постоянный обмен азотом между атмосферой и биосферой называют азотным циклом. Количественно его трудно оценить для Земли в целом, и часто показатели для конкретных регионов сильно отличаются от среднего результата. Однако некоторые указания на размер различных «резервуаров» азота в атмосфере, на суше и в морях приведены на рис. 11.2 вместе с годовым уровнем обмена между этими резервуарами [7, 8]. Оценки часто различаются в три раза и более. Атмосферный азот связывается в ходе биологических процессов (т. 2, с. 366), промышленных процессов (с. 395) и в значительной степени при пожарах, а также молниях и других атмосферных разрядах, которые приводят к образованию NO_x. Оксиды азота NO_x образуются в малых количествах (в мировом масштабе) при работе двигателей внутреннего сгорания и при сжигании угля, хотя локальная концентрация в атмосфере некоторых городов может быть очень высокой, что чрезвычайно неприятно [9–11]. Поглощение связанного азота земными и водными растениями ведет к синтезу белка, за которым следует смерть, разложение, окисление и денитрификация бактериями, а также другие процессы, постепенно возвращающие азот в моря и атмосферу в виде N_2. Противоположный процесс включает в себя переваривание растений животными, синтез животных белков, выделение азотсодержащих веществ и, как и в первом случае, неизбежную смерть, разложение и денитрификацию. Из рис. 11.2 видно, что наибольшее влияние человека на этот цикл обусловлено промышленным связыванием азота по процессу Габера и другими путями. Бóльшая часть этого азота используется в виде удобрений, но вымывание избытка азотсодержащих веществ может привести к цветению воды, а повышенная концентрация азота в питьевой воде может представлять угрозу для здоровья. Тем не менее нет сомнения в

Дополнение 11.1. Основные даты в химии азота

1772 Газообразный N_2 выделен Д. Резерфордом (а также К. Шееле и Г. Кавендишем).
1772 Дж. Пристли получил N_2O и доказал, что он поддерживает горение.
1774 Дж. Пристли выделил NH_3, используя ванну, наполненную ртутью.
1809 Первый донорно-акцепторный аддукт (координационное соединение) $NH_3 \cdot BF_3$ получен Л. Гей-Люссаком (теория А. Вернера, 1891–1895 гг.).
1811 П. Дюлонг получил NCl_3; потерял глаз и три пальца при изучении его свойств.
1828 Ф. Вёлер синтезировал мочевину из NH_4CNO.
1832 Фосфонитрилхлорид $(NPCl_2)_x$ получен Ю. Либихом нагреванием NH_3 или NH_4Cl с PCl_5.
1835 М. Грегори впервые получил S_4N_4.
1862 Установлено значение *почвенного* азота для сельского хозяйства (вопреки ошибочному предположению фон Либиха о том, что азот поступает непосредственно из атмосферы).
1864 В. Вейл сообщил о способности жидкого аммиака растворять металлы, давая окрашенные растворы.
1886 Доказано, что атмосферный азот связывается некоторыми клубеньковыми организмами.
1887 Т. Курциус впервые выделил гидразин N_2H_4, он же в 1890 г. впервые получил HN_3 из N_2H_4.
1895 Первый промышленный процесс с использованием атмосферного азота — процесс Франка–Каро для получения цианамида кальция.
1900 Промышленное окисление N_2 до NO и далее в HNO_3 по методу Биркеланда—Эйде (сейчас технология устарела).
1906 Ф. Рашиг впервые получил кристаллическую сульфамидную кислоту H_3NSOH_3.
1907 Промышленное окисление NH_3 в N_2H_4 с использованием гипохлорита (Рашиг).
1908 Каталитическое окисление NH_3 в HNO_3 (1901 г.) осуществлено в промышленном масштабе В. Оствальдом (в 1909 г. получил Нобелевскую премию за работы в области катализа).
1909 Каталитический синтез NH_3 (Ф. Габер); к 1913 г. в сотрудничестве с К. Бошем создал широкомасштабное промышленное производство (Габер был награжден Нобелевской премией по химии в 1918 г. «за синтез аммиака из элементов»; Бош — в 1931 г. за «вклад в развитие химических методов высокого давления». Первым промышленным процессом при высоком давлении стал синтез NH_3.)
1926 А. Штоком и Е. Поландом получен боразин $(HBNH)_3$, аналог бензола.
1928 О. Руфф и Е. Ханке впервые получили NF_3 (через 117 лет после синтеза NCl_3).
1925–35 Подробно изучен спектр атомарного азота.
1929 Открытие С. Ноде изотопа азота ^{15}N вслед за открытием другими учеными в том же году изотопов О и С.
1934 Впервые зафиксировано микроволновое поглощение NH_3 (благодаря молекулярной инверсии), тем самым положено начало микроволновой спектроскопии.
1950 В. Проктор и Ф. Ю впервые наблюдали ядерный магнитный резонанс в соединениях, содержащих ^{14}N и ^{15}N.
1957 К. Колберн и Э. Кеннеди впервые получили N_2F_4 и позднее (1961 г.) доказали, что он диссоциирует и находится в равновесии с парамагнитным NF_2 при температуре около 100 °С.
1958 С. Шоре и Р. Парри получен изоэлектронный с этаном $NH_3 \cdot BH_3$ (прямая реакция NH_3 с B_2H_6 дает $[BH_2(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$).
1962 Обнаружена изогнутая координация лиганда NO в комплексе $[Co(NO)(S_2CNMe_2)_2]$ (П. Алдерман, П. Оустон и Дж. Роув).
1965 Э. Аллан и К. Сенофф получили первый комплекс с молекулярным азотом в качестве лиганда.
1966 ONF_3 (изоэлектронный с CF_4) получен независимо двумя группами ученых.
1968 Д. Харрисон, Э. Вейссбергер и Г. Таубе обнаружили мостиковый лиганд N_2 в $[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5]^{4+}$ (Г. Таубе получил Нобелевскую премию по химии 1983 г. «за работы по изучению механизма электронного переноса в реакциях комплексов металлов»).
1974 Первый комплекс тионитрозила (NS) выделен Дж. Чаттом и Дж. Дилвортом.
1975 Доказано, что полимер $(SN)_x$, известный с 1910 г., является металлическим (и сверхпроводником при температурах ниже 0,33 К).
1979 Обнаружена тригонально-призматическая координация азота (КЧ 6) (табл. 11.1, с. 388).
1980–90 Обнаружены квадратно-пирамидальная и тригонально-бипирамидальная координации азота (КЧ 5) (табл. 11.1).

том, что эффективное сельское хозяйство, необходимое для поддержания современного населения мира, не может существовать без разумного применения искусственных азотных удобрений. Высказывались также опасения, что повышающийся уровень N_2O, сопровождающий денитрификацию, может постепенно истощить озоновый слой стратосферы. Требуется, однако, гораздо больше данных; эта проблема в настоящее время активно исследуется несколькими международными центрами, а также национальными правительствами и отдельными учеными.

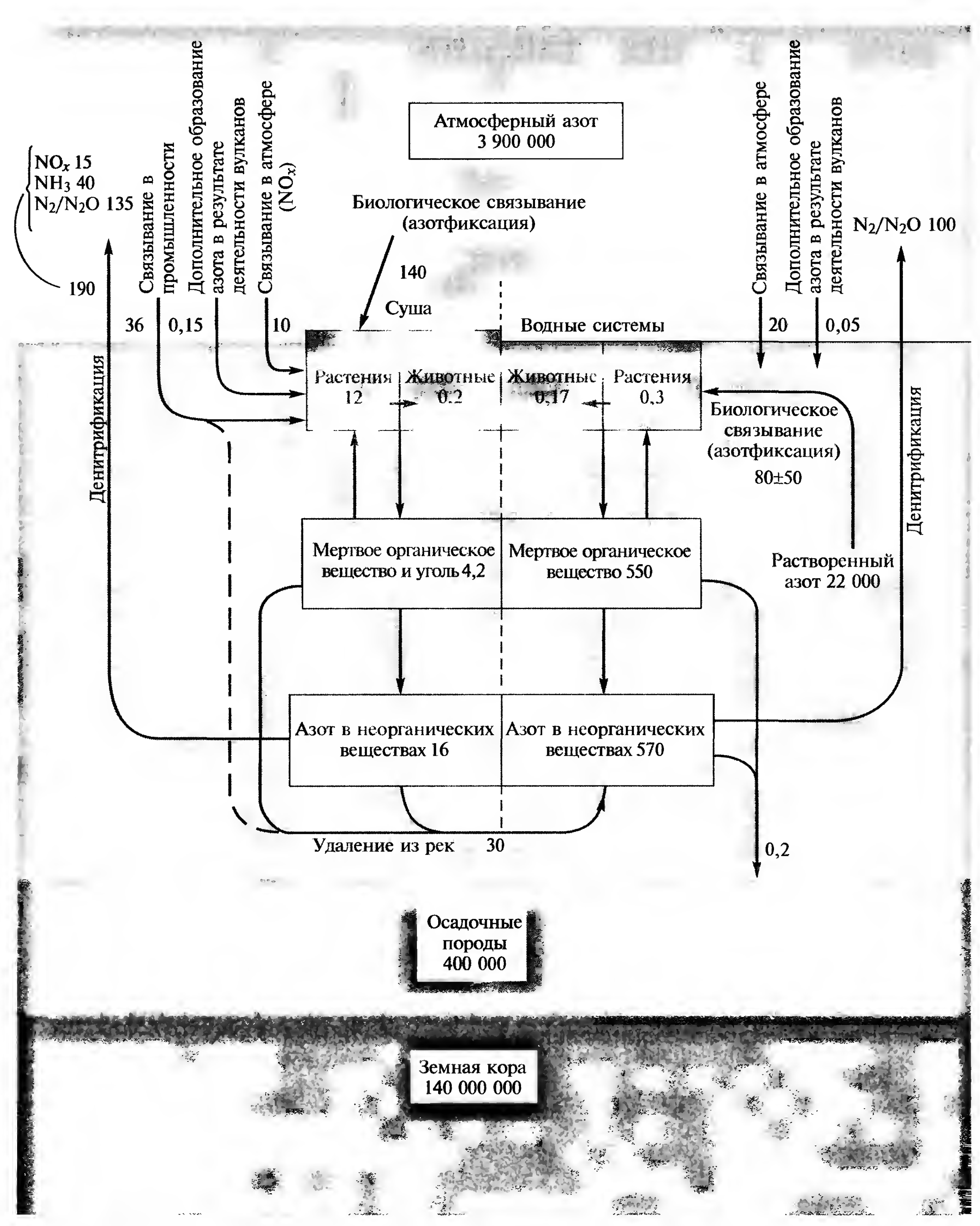


Рис. 11.2. Распределение азота в биосфере и годовые скорости переноса можно оценить лишь приблизительно. С высокой степенью точности известны две величины: содержание азота в атмосфере и количество азота, связываемого в промышленности. Величины в прямоугольниках выражены в 10^9 т азота; потоки (показаны стрелками) в 10^6 т азота. Данные взяты из [7] с добавлением современных данных

11.2.2. Производство и использование азота

Единственный важный широкомасштабный процесс производства азота — сжижение и фракционная перегонка воздуха [12] (см. дополнение 11.2). Производство заметно возросло за последние несколько лет, отчасти из-за повышения спроса на побочный продукт — O_2 — для сталелитейного производства. Например, объем внутреннего производства США за последние 25 лет возрос в 250 раз — с 0,12 млн т в 1955 г. до 30 млн т в 1980 г. В 1991 г. мировое производство составляло 56 млн т (США 47%, Европа 35%, Азия 15%). Технический N_2 — продукт высокой степени очистки, обычно содержащий менее $2 \cdot 10^{-3}$% O_2. Доступен специально очищенный «бескислородный» N_2, содержащий менее $2 \cdot 10^{-4}$% O_2. «Сверхчистый» N_2 (99,999%), содержащий менее $1 \cdot 10^{-3}$% Ar, также производится ежедневно в количестве многих тонн.

Необходимость в получении высокочистого N_2 в лабораторных условиях возникает редко. Один из возможных способов — термическое разложение азида натрия при 300 °С в строго контролируемых условиях:

$$2NaN_3 \longrightarrow 2Na + 3N_2$$

Горячие водные растворы нитрита аммония также разлагаются, давая азот, однако при этом образуются небольшие количества NO и HNO_3 (с. 406), которые должны быть удалены подходящими абсорбентами, например дихроматом калия в водном растворе серной кислоты:

$$NH_4NO_2(aq) \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

К другим способам получения N_2 относятся термическое разложение $(NH_4)_2Cr_2O_7$, реакция NH_3 с бромной водой и высокотемпературная реакция NH_3 с CuO; суммарные уравнения могут быть записаны в следующем виде:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

$$8NH_3 + 3Br_2(aq) \longrightarrow N_2 + 6NH_4Br(aq)$$

$$2NH_3 + 3CuO \longrightarrow N_2 + 3Cu + 3H_2O$$

Дополнение 11.2. Промышленные газы из воздуха

Воздух служит источником шести промышленных газов: N_2, O_2, Ne, Ar, Kr и Xe. Поскольку масса атмосферы Земли составляет примерно $5 \cdot 10^9$ млн т, запасы практически безграничны, и годовое промышленное производство, хотя оно и велико, незначительно по сравнению с этими величинами. Необходимо отметить, что состав воздуха на низких высотах весьма постоянен, главный переменный компонент — водяной пар, количество которого колеблется от ~4% по объему в тропических джунглях до очень малых величин в областях с холодным или засушливым климатом. Другие незначительные местные изменения — это результат вулканической активности или деятельности человека. Основная постоянная часть воздуха имеет следующий состав (об.%, в скобках указаны т. кип.):

N_2	78,03 (77,2 K)	CO_2	0,033 (194,7 K)	He	0,0005 (4,2 K)
O_2	20,99 (90,1 K)	Ne	0,0015 (27,2 K)	Kr	0,0001 (119,6 K)
Ar	0,93 (87,2 K)	H_2	0,0010 (20,2 K)	Xe	0,000008 (165,1 K)

Более полные сведения о производстве и использовании O_2 (с. 564) и благородных газов (т. 2, с. 234) приведены в следующих главах.

Около двух третей промышленно производимого N_2 поставляется в виде газа, главным образом по трубопроводам, а также в баллонах под давлением. Оставшаяся треть поставляется в виде жидкого N_2, поскольку он также служит прекрасным источником сухого газа. Главная область использования — в качестве инертной атмосферы при производстве чугуна и стали и в других металлургических и химических процессах, где присутствие воздуха вызывает возгорание, взрывы или нежелательное окисление продуктов. По этой же причине он широко используется для продувки нефтехимических реакторов и другого химического оборудования, как инертный разбавитель для реагентов и в производстве флоат-стекла, чтобы избежать окисления расплавленного олова (с. 349). Азот также используется как инертный газ в электронной промышленности, при упаковке пищевых продуктов и лекарств и для герметизации электрических кабелей, телефонных линий и надувных резиновых шин и т.д.

Около 10% производимого N_2 используется как охладитель. Типичные примеры такого применения: а) замораживание резин, мягких при нормальных условиях; б) низкотемпературная обработка каучуков; в) монтаж инженерных установок; г) консервация биологических проб крови, спермы и др.; д) ванна с постоянной низкой температурой (–196 °С). Жидкий азот также часто используется для удобства применения в случаях, когда очень низкая температура необязательна, например: а) замораживание пищи (перемалывание мяса для гамбургеров); б) рефрижераторы на транспорте; в) холодное клеймение скота; г) замораживание труб для остановки течения в случае отсутствия вентиля; д) замораживание почвы для ее укрепления при прокладке туннелей и работе экскаваторов.

Цена N_2, как и O_2, напрямую зависит от цен на электричество, хотя техническое обеспечение и стоимость перевозки также имеют значение.

11.2.3. Атомные и физические свойства

У азота два стабильных изотопа: ^{14}N (относительная атомная масса 14,00307, распространенность 99,634%) и ^{15}N (15,00011; 0,366%); отношение их распространенности (272 : 1) почти неизменно в различных земных источниках и отвечает атомной массе 14,00674(7). Оба изотопа имеют ядерные спины и могут использоваться в экспериментах ЯМР [13], хотя чувствительность при одинаковой напряженности магнитного поля в тысячу раз меньше, чем у ^{1}H. Ядро ^{14}N имеет спиновое квантовое число 1, поэтому линии спектров уширены из-за квадрупольных эффектов. Для ядра ^{15}N со спином $^1/_2$ нет этой трудности, хотя возникают проблемы из-за его малой распространенности [14]. Интересно, что первым наблюдаемым в спектроскопии ЯМР химическим сдвигом («непонятная двусмысленность в магнитном моменте ^{14}N») был сдвиг в водном растворе NH_4NO_3 (1950 г.) [15]. В настоящее время химические сдвиги ^{14}N и ^{15}N широко используются для исследования природы связи в азотсодержащих соединениях, изучения структурных особенностей (линейная или изогнутая координация, инкапсулированный атом N), определения места координации или протонирования, а также для кинетического анализа хода химических реакций и идентификации новых видов химических частиц.

На изотопное обогащение ^{15}N обычно влияет химический обмен; образцы, содержащие до 99,5% ^{15}N, были получены из двухфазного равновесия

$$^{15}NO(г) + {}^{14}NO_3^-(aq) \rightleftharpoons {}^{14}NO(г) + {}^{15}NO_3^-(aq)$$

Используются и другие реакции обмена:

$$^{15}NH_3(г) + {}^{14}NH_4^+(aq) \rightleftharpoons {}^{14}NH_3(г) + {}^{15}NH_4^+(aq)$$

$$^{15}NO(г) + {}^{14}NO_2(г) \rightleftharpoons {}^{14}NO(г) + {}^{15}NO_2(г)$$

Фракционная перегонка NO предоставляет другой эффективный метод, а так как одновременно происходит обогащение более тяжелым изотопом кислорода, в продукте высока концентрация $^{15}N^{18}O$. Многие ключевые азотсодержащие соединения, такие как N_2, NO, NO_2, NH_3, HNO_3 и несколько аммониевых солей и нитратов, обогащенные ^{15}N на 5%, 30% или 95%, в настоящее время доступны в готовом виде. К счастью, использование этих веществ в экспериментах с мечеными соединениями упрощается отсутствием обмена с атмосферным азотом при нормальных условиях, в противоположность соединениям, меченым по H, C и O, где нужно избегать контакта с атмосферной влагой и CO_2.

Конфигурация нижнего электронного уровня (основного состояния) атома азота $1s^22s^22p_x^12p_y^12p_z^1$ с тремя неспаренными электронами (^4S). Азот по электроотрицательности (~3,0) превосходят только фтор и кислород. Ковалентный радиус для одинарной связи (~0,07 нм), как и следовало ожидать, немного меньше, чем у бора и углерода; нитрид-ион N^{3-} намного больше, для него установлен радиус в пределах 0,14–0,17 нм. Энергия ионизации и другие свойства сравниваются со свойствами других элементов 15-й группы (P, As, Sb и Bi) на с. 514.

Молекулярный азот, т.е. диазот (см. с. 40) (т. пл. — 210 °С, т. кип. — 195,8 °С), — бесцветный газ без запаха и вкуса, диамагнетик. Малое межатомное расстояние (0,10976 нм) и очень высокая энергия диссоциации (945,41 кДж · моль$^{-1}$) согласуются с кратным (тройным) связыванием. Изменение свободной энергии для равновесия $N_2 \rightleftharpoons 2N$ составляет $\Delta G = 911{,}13$ кДж · моль$^{-1}$, из чего ясно, что константой диссоциации $K_p = [N]^2/[N_2]$ при нормальных условиях можно пренебречь; она равна $1{,}6 \cdot 10^{-24}$ при 2000 К и лишь $1{,}3 \cdot 10^{-12}$ при 4000 К. Имеются подробные сведения о других физических свойствах азота [16].

11.2.4. Химические свойства

Газообразный азот довольно инертен при комнатной температуре, предположительно из-за чрезвычайной прочности связи N≡N и большой разницы между энергией высших заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО) и низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО). Не менее важны симметричное распределение электронов в молекуле и отсутствие полярности связи; когда эти факторы изменяются, как в изоэлектронных аналогах CO, CN^-, NO^+, реакционная способность значительно возрастает. Азот легко реагирует с литием при комнатной температуре (с. 82) и с некоторыми комплексами переходных элементов (с. 389).

Активность быстро повышается с ростом температуры, и азот непосредственно взаимодействует с бериллием, щелочноземельными металлами, а также бором, алюминием, кремнием и германием, образуя нитриды (с. 391). При температуре белого каления с водородом образуется аммиак, с углем — дициан $(CN)_2$ (с. 300). В мелко раздробленном виде многие переходные металлы также напрямую реагируют при повышенных температурах, давая нитриды с общей формулой MN (M = Sc, Y, лантаниды, Zr, Hf, V, Cr, Mo, W, Th, U, Pu). Известны и многие другие нитриды (с. 391), которые

нельзя получить из простых веществ; более того, нитриды как класс включают некоторые из наиболее устойчивых химических соединений. Азот образует связи почти со всеми элементами периодической системы, единственное явное исключение — благородные газы, кроме ксенона и криптона (т. 2, с. 244, 246). Стереохимия азота чрезвычайно разнообразна; типичные примеры соединений, где координационное число азота равно 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 8, приведены в табл. 11.1.

Особая активная форма азота может быть получена путем пропускания электрического разряда через газообразный азот при давлении 0,1–2 мм рт. ст., [16, 17]. Образуется атомарный азот, и процесс сопровождается излучением розовато-желтого цвета, которое сохраняется как послесвечение часто в течение нескольких минут после прекращения разряда. Атомы азота в основном состоянии (^4S) живут относительно долго, поскольку рекомбинация предполагает или трехчастичное столкновение на поверхности сосуда (реакция первого порядка по азоту при давлении ниже 3 мм рт.ст.), или тримолекулярную реакцию гомогенной ассоциации (реакция второго порядка по азоту при давлении ~3 мм рт. ст.):

$$N(^4S) + N(^4S) \xrightarrow{M} N_2^* \longrightarrow N_2 + h\nu \text{ (желтое)} \quad (1)$$

Возникающие молекулы N_2^* находятся в возбужденном состоянии ($B^3\Pi_g$) и обусловливают излуче-

Таблица 11.1. Стереохимия азота [а)]

КЧ	Геометрия	Примеры
0		N(г) в «активном азоте»
1		N_2, NO, NNO, $[NNN]^-$, HNNN, RC≡N, XC≡N (X = Hal), $[OsO_3N]^-$
2	Линейная	$[NO_2]^+$, NNO, $[NNN]^-$, HNNN; η^1-N_2-комплексы, например $[Ru(N_2)(NH_3)_5]^{2+}$; η^1-NO-комплексы, например $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$; μ^2-N-комплексы, например $[(H_2O)Cl_4RuNRuCl_4(OH_2)]^{3-}$ и $[Cl_5WNWCl_5]^{2-}$ [18]
	Изогнутая	NO_2, $[NO_2]^-$, $[NH_2]^-$, HNNN, HNCO, RNCO, XNCO, N_2F_2, *цикло*-$\overline{CH_2NN}$, *цикло*-$[NSF(O)]_3$, $[W(CO)_5OPPh_2NPPh_3]$ [19]
3	Плоская	$[NO_3]^-$, N_2O_4, XNO_2, $(HO)NO_2$, $K[ON(NO)(SO_3)]$, $K_2[ON(SO_3)_2]$ (соль Фреми, $N(SiH_3)_3$, $NMe(SiMe_3)_2$ [20], $N(GeH_3)_3$, $N(PF_2)_3$, Si_3N_4 и Ge_3N_4 (структура Be_2SiO_4, с. 327), μ_3-N-комплексы, например $[\{H_2O(SO_4)_2Ir\}N]^{4-}$
	Пирамидальная	NH_3, NF_3, NH_2F, NHF_2, $(HO)NH_2$, N_2H_4, N_2F_4, $[N_4(CH_2)_6]$
	Т-образная	$[Mo_3(\mu_3\text{-}NO)O(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3(CO)_4]$ [21]
4	Тетраэдрическая	$[NH_4]^+$, $[NH_3(OH)]^+$, $[NF_4]^+$, H_3NBF_3 и многие другие координационные соединения NH_3, NR_3, en, edta и. т.д., включая Me_3NO и сульфаминовую кислоту (H_3NSO_3). BN (слоистая структура и структура типа сфалерита), AlN (тип вюрцита), $[PhAlNPh]_4$ (кубаноподобный)
	Качели	$[\{Fe(CO)_3\}_4(\mu_4\text{-}N)]^-$ [22, 23]
5	Квадратно-пирамидальная	$[Fe_5(CO)_{14}H(\mu_5\text{-}N)]$ [23], $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Mo_2Co_3(CO)_{10}(\mu_5\text{-}N)]$ [24], *клозо*-NB_9H_{10} (с. 201)
	Тригонально-бипирамидальная	$[N(AuPPh_3)_5]^{2+}$ [25]
6	Октаэдрическая	MN (нитриды внедрения со структурой NaCl или ГПУ, например M = Sc, La; Ce, Pr, Nd; Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W; Th, U), Ti_2N (тип анти-рутила), Cu_3N (тип ReO_3), Ca_3N_2 (анти-Mn_2O_3)
	Тригонально-призматическая	$[NCo_6(CO)_{15}]^-$ [26], $[Rh_{12}H(N)_2(CO)_{23}]^{3-}$ [27]
	Пентагонально-призматическая	*клозо*-$NB_{11}H_{12}$ (с. 201)
8	Кубическая	Тройные нитриды со структурой анти-CaF_2, например BeLiN, $AlLi_3N_2$, $TiLi_5N_3$, $NbLi_7N_4$ и $CrLi_9N_5$
	Квадратно-антипризматическая	$[Rh_{12}H(N)_2(CO)_{23}]^{3-}$ [27]

[а)] Для координационных чисел 1, 2, 3 КЧ иногда увеличивается в конденсированной фазе в результате образования водородных связей (с. 57), например HCN, NH_2^-, NH_3, N_2H_4, $NH_2(OH)$, $NO_2(OH)$.

ние первой положительной системы полос спектра молекулярного азота при переходе в основное состояние ($A^3\Sigma_u^+$).

Некоторые элементы реагируют с атомами N в «активном азоте» с образованием нитридов. Возбужденная молекула N_2 также высокореакционноспособна и может вызвать диссоциацию молекул, которые стабильны к воздействию обычных молекул N_2 и даже атомов N, например:

$$N_2^* + CO_2 \longrightarrow N_2 + CO + O(^3P)$$

$$N_2^* + H_2O \longrightarrow N_2 + OH(^2\Pi) + H(^2S).$$

Одним из наиболее важных достижений в химии азота за последние тридцать лет было открытие А. Алленом и К. Сеноффом в 1965 г. диазотных комплексов, таких как $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$, которые легко могут быть получены из водного $RuCl_3$ при использовании гидрата гидразина в водном растворе [28]. С того времени было установлено, что почти все переходные металлы дают диазотные комплексы, несколько сотен таких соединений уже изучены [5, 29, 30]. Существуют три общих метода синтеза:

а) прямое замещение лабильного лиганда в комплексе металла на N_2; такие реакции проводятся в мягких условиях и часто обратимы, например:

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + N_2 \xrightleftharpoons{H_2O} H_2O + [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} \text{ (бледно-желтый)}$$

$$[CoH_3(PPh_3)_3] + N_2 \xrightleftharpoons{EtOH} H_2 + [CoH(N_2)(PPh_3)_3] \text{ (оранжево-красный)}$$

$$2[Cr(C_6Me_6)(CO)_3] + N_2 \xrightleftharpoons{ТГФ, h\nu} 2CO + [\{Cr(C_6Me_6)(CO)_2\}_2N_2] \text{ (красно-коричневый)}$$

б) восстановление комплекса металла в присутствии избытка подходящего лиганда и N_2, например:

$$[MoCl_4(PMe_2Ph)_2] + 2N_2 \xrightarrow{Na, толуол, PMe_2Ph} цис\text{-}[Mo(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$$

$$[WCl_4(PMe_2Ph)_2] + 2N_2 \xrightarrow{(Na/Hg), PMe_2Ph} цис\text{-}[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4] \text{ (желтый)}$$

$$[FeClH(depe)_2] + N_2 \xrightarrow{NaBH_4, Me_2CO} NaCl + транс\text{-}[Fe(depe)_2H(N_2)] \text{ (оранжевый)}$$

$$2[Ni(acac)_2] + 4PCy_3 + N_2 \xrightarrow{AlMe_3} [\{Ni(N_2)(PCy_3)_2\}_2]$$

depe — $Et_2PCH_2CH_2PEt_2$, acac — ацетилацетонат, PCy_3 — трис(циклогексил)фосфин. В некоторых системах Mg в ТГФ — лучший восстанавливающий агент, чем Na, например:

$$MoCl_5 + 4PMe_2PH + 2N_2 \xrightarrow{Mg, ТГФ} цис\text{-}[Mo(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$$

в) превращение лиганда с N–N-связью в N_2. На ранней стадии развития химии комплексов азота этот путь был наиболее успешным и широко используемым, например:

$$[Mn(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(N_2H_4)] + 2H_2O_2 \xrightarrow{Cu^{II}, ТГФ, -40\,°C} 4H_2O + [Mn(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(N_2)] \text{ (красно-коричневый)}$$

$$[(PPh_3)_2Cl_2\overset{\ulcorner\text{—O—}\urcorner}{Re\text{–}N{=}N\text{–}C}Ph] + 2PPh_3 \xrightarrow{MeOH} HCl + PhCO_2Me + транс\text{-}[ReCl(N_2)(PPh_3)_4] \text{ (желтый)}$$

$$[RuCl(das)_2(N_3)]PF_6 + NOPF_6 \longrightarrow [RuCl(das)_2(N_2)] \text{ (белый)} + \text{побочные продукты}$$

$$(das = Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2)$$

$$транс\text{-}[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2] + PhCON_3 \xrightarrow{CHCl_3, 0\,°C} транс\text{-}[IrCl(N_2)(PPh_3)_2] \text{ (желтый)}$$

Аналогичный пример — реакция $NbCl_5$ и ТГФ с $(Me_3Si)_2NN(SiMe_3)_2$ в CH_2Cl_2, дающая с выходом 80% $[(\mu\text{-}N_2)\{NbCl_3(thf)_2\}_2]$ [31].

Иногда тройная связь N≡N может быть сформирована внутри комплекса, например при реакции координированного NH_3 с HNO_2, но этот метод имеет ограниченное применение:

$$[Os(N_2)(NH_3)_5]^{2+} + HNO_2 \longrightarrow 2H_2O + цис\text{-}[Os(N_2)_2(NH_3)_4]^{2+}$$

Комплексы диазота часто имеют окраску в пределах гаммы белый–желтый–оранжевый–красный–коричневый, но известны и другие цвета, например $[\{Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2\}_2(N_2)]$ синего цвета.

Диазот может координироваться с металлами по крайней мере четырьмя способами [32], но только концевое связывание (структуры (**1**) и (**2**)) надежно установлено и изучено на многочисленных примерах:

M ← N≡N   M ← N≡N → M

(**1**) η^1 (**2**) μ (*бис*-η^1)

(**3**) μ (*бис*-η^2)   (**4**) η^2

Боковое связывание (структура (**3**)) было обнаружено в двух диникилевых комплексах, которые имеют очень сложные структуры, включающие атомы лития, также связанные с мостиковым N_2 [33]. Эта структура также найдена в первом полностью описанном лантанидном комплексе диазота $[(\mu\text{-}\eta^2{:}\eta^2\text{-}N_2)\{Sm(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2\}_2]$ [34]. Ранее предполагалось, что η^2-боковое связывание (структура (**4**)) может быть проиллюстрировано комплексом родия(I) $[RhCl(N_2)(PPr^i_3)_2]$, но повторное исследование методом РСА другой группой ученых [35] показало, что лиганд N_2 координирован по концевому способу (**1**), — поучительный пример возможности ошибочных выводов из данных этого метода. Боковое связывание (**4**) было установлено для комплекса циркония(III) $[Zr(\eta^5\text{-}C_5H_5)(N_2)R]$ на основе спектра ЯМР ^{15}N [36]. Уникальный трехкоординационный мостиковый способ связывания (μ_3-N_2) был недавно выявлен с помощью рентгеноструктурного анализа [37].

Известны комплексы, которые включают в себя более одного лиганда N_2, например *цис*-$[W(N_2)_2 \cdot (PMe_2Ph)_4]$ и *транс*-$[W(N_2)_2(diphos)_2]$ (diphos = $= Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$), а в некоторых комплексах наблюдаются разные способы связывания, например [38]:

$$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2(\eta^1\text{-}N_2)Zr \leftarrow N{\equiv}N \rightarrow Zr(\eta^1\text{-}N_2)(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$$

Первый пример трис-N_2-комплекса — желтое кристаллическое соединение *ос*-$[Mo(\eta^1\text{-}N_2)_3(PPr^n_2Ph)_3]$ [39].

Рентгеноструктурные исследования показали, что для комплексов диазота со структурой (**1**) группа M–N–N линейна или почти линейна (172–180°); межъядерное расстояние N–N обычно в пределах 0,110–0,113 нм, лишь немного больше, чем в газообразном азоте (0,1098 нм). Такие комплексы имеют интенсивные узкие полосы поглощения в инфракрасной области (1900–2200 $см^{-1}$), которые соответствуют полосе 2331 $см^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния свободного азота. Подобным образом в комплексах со структурой (**2**), когда оба атома переходных металлов имеют заполненный *d*-уровень, расстояние N–N равно 0,112–0,120 нм, а ν(N–N) часто располагается около 2100 $см^{-1}$, т.е. мало отличается от соответствующей частоты валентных колебаний комплексов структуры (**1**). С другой стороны, если один из атомов M — переходный металл с заполненным *d*-уровнем, а другой — либо металл главной группы, например алюминий в $AlMe_3$, либо переходный металл с незаполненным *d*-уровнем, такой как молибден в $MoCl_4$, то связь N–N значительно удлиняется, а валентная частота N–N понижается вплоть до 1600 $см^{-1}$. Соединения со структурой (**3**) имеют длину связи N–N ~0,134–0,136 нм; это значительное удлинение приписывают взаимодействию с атомами лития в структуре [33].

Как было сказано выше, N_2 изоэлектронен как CO, так и C_2H_2, и детали описания связей в структурах (**1**)–(**4**) соответствуют описаниям на с. 268 и с. 272 (т. 2), хотя существуют некоторые различия в последовательности орбитальных энергий. Кристаллографические данные и данные колебательной спектроскопии показывают, что N_2 слабее, чем CO, как в качестве σ-донора, так и в качестве π-акцептора. Теоретические исследования показывают, что σ-донорные свойства важнее для образования связи M–N, чем π-акцепторные свойства (дативная связь), которые главным образом способствуют ослаблению связи N–N, поэтому концевое (η^1) связывание предпочтительнее, чем боковое (η^2) [40].

Химическая активность координированного диазота широко изучалась, так как она тесно связана с катализом и биологическим связыванием азота в NH_3 (т. 2, с. 366). О других недавних работах по реакциям координированного диазота см. в [41–44].

В завершение раздела о химических свойствах азота полезно кратко сравнить элемент с его соседями в периоде — углеродом и кислородом, а также с более тяжелыми элементами 15-й группы — фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом. У азота незначительное диагональное сходство с серой. Он напоминает кислород по высокой электроотрицательности и способности образовывать водородные связи (с. 57) и координационные соединения (с. 191), используя свободную пару электронов. Способность к катенации (образованию цепей) более ограниченна, чем у углерода: самая длинная

из известных в настоящее время — цепь N_8 в молекуле PhN=N–N(Ph)–N=N–N(Ph)–N=NPh.

Азот разделяет с углеродом и кислородом способность к образованию кратных связей за счет p_π–p_π-взаимодействия, как с другим атомом азота, так и с атомами углерода и кислорода. Этим он резко отличается от других элементов 15-й группы, которые не имеют аналогов оксидов азота, нитритов, нитратов, нитро-, нитрозо-, аза- и диаза-соединений, азидов, цианатов, тиоционатов и имино-производных. И, наоборот, азот не имеет аналогов различных оксокислот фосфора (с. 475).

11.3. Соединения

В этом разделе рассматриваются бинарные соединения, которые азот образует с металлами, а затем описывается обширная химия гидридов, галогенидов, псевдогалогенидов, оксидов и оксокислот. Химия P–N-соединений обсуждается в гл. 12 (с. 494), а S–N-соединений — в гл. 15 (т. 2, с. 72). Соединения с бором (с. 198) и углеродом (с. 299) уже были описаны.

11.3.1. Нитриды, азиды и нитридокомплексы

Азот образует бинарные соединения почти со всеми элементами периодической системы, причем для многих элементов наблюдаются разные стехиометрии, например: MnN, Mn_6N_5, Mn_3N_2, Mn_2N, Mn_4N и Mn_xN ($9{,}2 < x < 25{,}3$). Нитриды часто классифицируют на четыре группы: солеобразные, ковалентные, алмазоподобные и металлоподобные (или нитриды внедрения). Примечание на с. 68 об ограничениях такой классификации уместно и здесь. Два основных метода синтеза — прямая реакция металла с N_2 или NH_3 (часто при высоких температурах) и термическое разложение амидов металлов, например:

$$3Ca + N_2 \longrightarrow Ca_3N_2$$

$$3Mg + 2NH_3 \xrightarrow{900\,°C} Mg_3N_2 + 3H_2$$

$$3Zn(NH_2)_2 \longrightarrow Zn_3N_2 + 4NH_3$$

Общепринятые методы включают восстановление оксида или галогенида металла в присутствии N_2 и образование амида металла как интермедиата в реакции в жидком аммиаке:

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \longrightarrow 2AlN + 3CO$$

$$2ZrCl_4 + N_2 + 4H_2 \longrightarrow 2ZrN + 8HCl$$

$$3Ca + 6NH_3 \xrightarrow{-3H_2} \{3Ca(NH_2)_2\} \longrightarrow Ca_3N_2 + 4NH_3$$

Нитриды металлов можно также синтезировать путем добавления KNH_2 к растворам подходящих солей металлов в жидком аммиаке, при этом осаждается нитрид; метод годится для получения Cu_3N, Hg_3N_2, AlN, Tl_3N, BiN.

Примерами солеобразных нитридов могут служить Li_3N (т. пл 548 °С, разл.) и M_3N_2 (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba). Для написания ионных формул этих соединений можно использовать частицы N^{3-}, хотя разделение заряда в такой степени маловероятно, особенно для соответствующих соединений 11-й и 12-й групп, т.е. Cu_3N, Ag_3N и M_3N_2 (M = Zn, Cd, Hg). Ион N^{3-} имеет радиус 0,146 нм, т.е. несколько больше, чем у изоэлектронных ионов O^{2-} (0,140 нм) и F^- (0,133 нм). Устойчивость нитридов варьируется в широких пределах, например Be_3N_2 плавится при температуре 2200 °С, в то время как Mg_3N_2 разлагается приблизительно при 271 °С. Существование Na_3N сомнительно, а более тяжелые щелочные металлы не образуют аналогичных соединений, возможно, из-за стерического фактора (с. 82). Однако азиды NaN_3 и KN_3 известны; это бесцветные кристаллические соли, которые плавятся с небольшим разложением. Они содержат симметричную линейную группу N_3^-, так же как $Sr(N_3)_2$ и $Ba(N_3)_2$. Азиды AgN_3, $Cu(N_3)_2$ и $Pb(N_3)_2$ чувствительны к удару и легко детонируют. Их степень ионности намного ниже, а структуры более сложные. Дальнейшее обсуждение азидов см. на с. 405. Известны и другие стехиометрические соотношения, например Ca_2N (слоистая структура анти-$CdCl_2$), Ca_3N_4 и $Ca_{11}N_8$.

Ковалентные бинарные нитриды обычно рассматривают в химии соответствующих элементов. Примерами могут служить дициан $(CN)_2$ (с. 300), P_3N_5 (с. 494), S_2N_2 (т. 2, с. 75) и S_4N_4 (т. 2, с. 73). Нитриды элементов 13-й группы MN (M = B, Al, In, Ga, Tl) выделяются в особую группу, так как они изоэлектронны графиту, алмазу, SiC и т.д., на которые они похожи по своей структуре (с. 242). Их физические свойства предполагают постепенное изменение типа связи от ковалентной через частично ионную до существенно металлической по мере увеличения атомного номера. Si_3N_4 и Ge_3N_4

также известны и имеют структуру фенакита (Be_2SiO_4). Si_3N_4, в частности, вызвал в последние годы значительный интерес как керамический материал с крайне ценными свойствами: высокой прочностью и износоустойчивостью, высокой температурой разложения и устойчивостью к окислению, замечательной устойчивостью к тепловому удару и коррозии, низким коэффициентом трения и т.д. К сожалению, очень трудно произвести компоненты подходящей формы, были затрачены значительные усилия на разработку азотной керамики путем образования твердых растворов между Si_3N_4 и Al_2O_3, дающих сиалоны (SiAlON) с общей формулой $Si_{6-0,75x}Al_{0,67x}O_xN_{8-x}$ ($0 < x < 6$) [45].

Самая обширная группа нитридов — металлоподобные нитриды с общими формулами MN, M_2N, M_4N, в которых атомы N занимают частично или полностью пустоты в кубической или гексагональной решетке металла (примеры приведены в табл. 11.1, с. 388). Эти соединения обычно непрозрачные, очень твердые, химически инертные, тугоплавкие материалы с металлическими блеском и проводимостью, иногда они имеют переменный состав. Примечательно сходство с боридами (с. 145) и карбидами (с. 280). Типичные температуры плавления (°C):

TiN	ZrN	HfN	VN	NbN	TaN
2950	2980	2700	2050	2300	3090
CrN	ThN	UN			
1770 (разлаг.)	2630	2800			

Твердость по шкале Мооса часто выше 8, а иногда приближается к 10 (как для алмаза). Эти свойства обусловливают применение нитридов в качестве материала для тиглей, сосудов для высокотемпературных реакций, оболочек термоэлементов и т.п. Некоторые нитриды металлов также используются как гетерогенные катализаторы, например нитрид железа в реакции гидрирования карбонилов по Фишеру–Тропшу. Были изучены очень немногие химические реакции нитридов металлов. Наиболее характерна реакция гидролиза (часто очень медленная, но иногда быстрая), дающая аммиак и азот:

$$2AlN + (n+3)H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot nH_2O + 2NH_3$$

$$2VN + 3H_2SO_4 \longrightarrow V_2(SO_4)_3 + N_2 + 3H_2$$

Опубликован обзор по кристаллохимии нитридов [45a], и в последнее время выполнено несколько интересных исследований по стехиометрии и

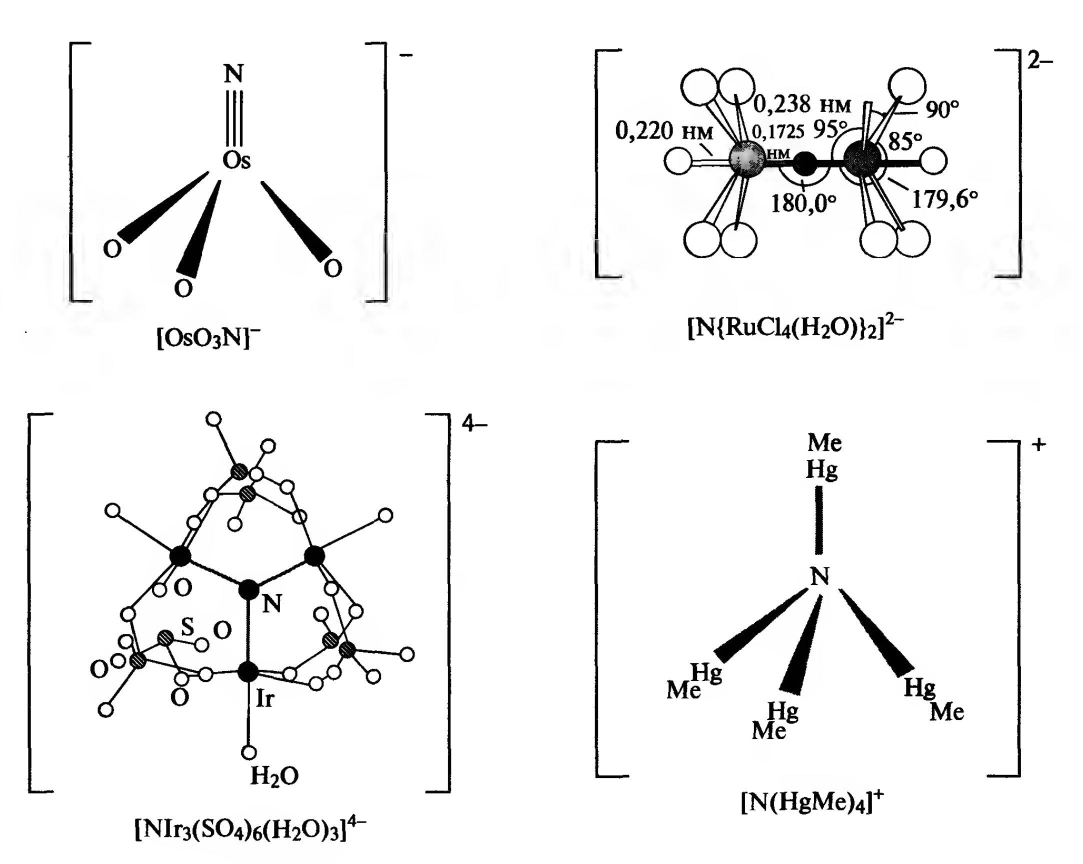


Рис. 11.3. Строение некоторых нитридокомплексов [24]

структуре тройных и четверных нитридов металлов [45б].

Нитрид-ион N^{3-} — превосходный лиганд, особенно по отношению к переходным металлам второго и третьего рядов [46]. Он считается самым сильным из известных π-доноров, за ним следует изоэлектронный O^{2-}. Нитридокомплексы обычно синтезируют термическим разложением азидов (например, азидов фосфиновых комплексов V^{V}, Mo^{VI}, W^{VI}, Ru^{VI}, Re^{V}) или депротонированием аммиака (например, $[OsO_4 \rightarrow OsO_3N]^-$). Большинство комплексов содержат терминальную группу $\{\equiv N\}^{3-}$, среди них $[VCl_3N]^-$, $[MoO_3N]^-$, $[WCl_5N]^{2-}$, $[ReN(PR_3)_3X_2]$ и $[RuN(OH_2)X_4]^-$. Расстояние M–N намного (на 0,040–0,050 нм) короче, чем «нормальное» расстояние σ-(M–N), что согласуется с сильным кратным связыванием. Встречаются и другие виды связывания: линейные симметричные мостики, как в $[(H_2O)Cl_4Ru{-}N{-}RuCl_4(OH_2)]^{3-}$, тригональные планарные μ_3-мостики, как в $[\{(H_2O)(SO_4)_2Ir\}_3N]^{4-}$, и тетраэдрическая координация, как в $[(MeHg)_4N]^+$ (рис. 11.3). Нитридо-лиганды оказывают сильное *транс*-влияние, например в $[Os^{VI}NCl_5]^{2-}$ (т. 2, с. 414). Аналогичная ситуация и в октаэдрическом комплексе $[Tc^{V}NCl_2(PMe_2Ph)_3]$: расстояние Tc–Cl в *транс*-положении к атому N равно 0,2665 нм, а в *цис*-положении — лишь 0,2441 нм [47].

Азидотрифторметан CF_3N_3 (т. пл −152 °С, т. кип −85 °С) — бесцветный газ, термически устойчивый при комнатной температуре. Его можно синтезировать с выходом 90% по реакции CF_3NO с гидразином в MeOH при −78 °С с дальнейшей обработкой продукта газообразным HCl [48].

$$CF_3NO + H_2NNH_2 \longrightarrow CF_3{-}N{=}NNH_2 \longrightarrow CF_3NNN$$

Молекула включает почти линейную группу N_3, угол C–N–N 112,4° (рис. 11.4, *а*) [49]. Линейный азид-ион N_3^- изоэлектронен N_2O, CO_2, OCN^- и т.д. и образует множество координационных соединений в стандартных реакциях замещения лигандов.

а CF_3N_3 [49]

б $[Cu_2(\mu,\eta^1\text{-}N_3)_2(\eta^1\text{-}N_3)_4]^{2-}$ (D_{3h}) [50]

в $[Ni_2(\mu,\eta^1{:}\eta^1\text{-}N_3)_2(L_3)_2]^+$ [51]

г $[Ni_2(\mu,\eta^1{:}\eta^1\text{-}N_3)_2(\eta^1\text{-}N_3)_2(L'_3)_2]$ [51]

Рис. 11.4. Строение некоторых азидокомплексов

Были установлены различные способы координации, включая концевой (η^1), мостиковый (μ,η^1) и мостиковый ($\mu,\eta^1:\eta^1$) (рис. 11.4) [50, 51]. Биядерный комплекс $[Mo_2Cl_2N_{20}]^{2-}$ содержит концевой нитридолиганд N≡, а также концевой и мостиковый азидолиганды, т.е. $[\{MoCl(N)(\eta^1\text{-}N_3)_2(\mu,\eta^1\text{-}N_3)\}_2]^{2-}$ [52].

Катенация в большей степени, чем N_3, встречается редко. Планарный мостиковый N_4^{4-} присутствует в биядерном двухзарядном анионе W^{VI} $[Cl_5W(\mu,\eta^1:\eta^1\text{-}N_4)WCl_5]^{2-}$; он образуется в ходе термолитического превращения $[W(N_3)Cl_5]$ в соответствующий нитридокомплекс $WNCl_3$ в присутствии Ph_4AsCl; образовавшийся нитрид взаимодействует с непрореагировавшим азидом согласно простой стехиометрии [53]:

$$2Ph_4AsCl + WNCl_3 + W(N_3)Cl_5 \longrightarrow [Ph_4AsCl]_2[Cl_5W(\mu\text{-}N_4)WCl_5]$$

Следует отметить, что N_4^{4-} изостеричен с тетрадепротонированной молекулой мочевины $(H_2N)_2C{=}O$, а также изоэлектронен и изоструктурен с CO_3^{2-} и NO_3^-. Данные рентгеноструктурного анализа красных монокристаллов показали, что расстояние $N_{centr}\text{–}N_\mu$ велико (0,149 нм), а $N_{centr}\text{–}N_t$ мало (0,123 нм). N-Катенация без разветвлений наблюдается в 2-тетразенах, например $(Me_3Si)_2N\text{–}N{=}N\text{–}N(SiMe_3)_2$ (т. пл. 46 °C) и его производных

$$Me_3Si\text{–}N\text{–}N{=}N\text{–}N\text{–}N(SiMe_3)_2 \quad (\text{т. пл. } 40°)$$
(атомы N, соседние с группами Me_3Si и $N(SiMe_3)_2$, связаны мостиком $SiMe_2$)

$$\text{и } (Me_3Si)_2N\text{–}N\text{–}N{=}N\text{–}N\text{–}N(SiMe_3)_2 \quad [54]$$
(мостик $SiMe_2$)

11.3.2. Аммиак и соли аммония

Аммиак NH_3 — бесцветный газ с основными свойствами, с резким запахом, воспринимаемым уже при концентрации ~(2–5)·10^{-3}%. Заметное раздражающее действие на глаза и слизистые оболочки начинается примерно при (1–2)·10^{-2}%, а более высокие концентрации могут быть опасны [55]. Аммиак производят в бóльших количествах (по числу молей), чем любое другое индивидуальное соединение (с. 382), и производство синтетического аммиака имеет огромное значение для некоторых отраслей промышленности (см. дополнение 11.3). В лаборатории NH_3 обычно берут из баллонов, если не требуются изотопно обогащенные соединения, такие как $^{15}NH_3$ или ND_3. Чистый сухой $^{15}NH_3$ может быть приготовлен обработкой обогащенной соли $^{15}NH_4^+$ избытком KOH и высушиванием полученного газа над металлическим натрием. Восстановление $^{15}NO_3^-$ или $^{15}NO_2^-$ сплавом Деварда (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) в щелочном растворе представляет собой альтернативный путь, как и гидролиз нитрида:

$$3Ca + {}^{15}N_2 \longrightarrow Ca_3{}^{15}N_2 \xrightarrow{6H_2O} 2{}^{15}NH_3 + 3Ca(OH)_2$$

ND_3 можно синтезировать подобным образом с использованием D_2O, например:

$$Mg_3N_2 + 6D_2O \longrightarrow 2ND_3 + 3Mg(OD)_2$$

Химическое связывание азота в NH_3 при менее жестких условиях, чем используемые в промышленности, — это область продолжающихся активных исследований, был достигнут значительный прогресс в выяснении механизмов координации N_2 с Mo, W, V и другими металлами [5, 6, 58–63].

Некоторые физические и молекулярные свойства аммиака приведены в табл. 11.2. Влияние водородных связей на температуру кипения и другие свойства уже отмечалось на с. 58. Было установлено, что 26% водородных связей в аммиаке разрушаются при плавлении, 7% — при нагревании от точки плавления до точки кипения, а оставшиеся 67% — при кипении. Примечательны также низкие плотность, вязкость и электропроводность и высокая диэлектрическая проницаемость жидкого аммиака. Жидкий аммиак — превосходный растворитель и ценная среда для химических реакций (с. 397); высокая теплота испарения (23,35 кДж·моль$^{-1}$ при кипении) позволяет работать с ним в простых термосах. Молекулярные свойства почти не требуют комментариев, за исключением того, что высокая частота инверсии (т.е. прохождения атома азота через плоскость трех атомов водорода) заметно влияет на колебательный спектр молекулы. Частота самой инверсии попадает в микроволновую область спектра при 23,79 ГГц (соответствует длине волны 1260 см), это был первый зарегистрированный спектр поглощения в микроволновой области (К. Клитон и Н. Вильямс, 1934 г.). Энергия ассоциации ($hc\nu$) равна 0,7935 см$^{-1}$, т.е. 9,49 Дж·моль$^{-1}$. Инверсия наблюдается и у ND_3 при частоте 1,591 ГГц (т.е. в 14,95 раз меньше, чем для аммиака). Инверсия в аммиаке может быть остановлена при увеличении давления до ~2 атм. Соответствующая величина для ND_3 — ~90 мм рт. ст. (т.е. опять разница в ~15 раз).

Аммиак легко абсорбируется водой со значительным выделением тепла (~37,1 кДж на моль

Дополнение 11.3. Промышленное производство синтетического аммиака [55–57]

Впервые промышленное производство NH_3 начала в 1913 г. компания «БАСФ» в Людвигсхафен-Оппау (Германия). Завод мощностью 30 т в день использовал совершенно новую технологию процесса; она основывалась на каталитическом восстановлении азота N_2 при высоком давлении водородом, полученным путем электролиза воды (процесс Габера–Боша). Современное производство использует те же принципы для конечного синтеза, но заметно отличается по источнику водорода, по эффективности катализа и масштабам. Многие заводы сейчас имеют мощности 1650 т в день и более. Процесс производства аммиака — это не только достижение инженерной мысли, но и применение основ термодинамики для выбора осуществимой химической реакции. За исключением мест, где электричество чрезвычайно дешево, восстановление водородом, полученным в результате электролиза, было вытеснено восстановлением либо углем с H_2O, либо (позднее) природным газом (в основном CH_4) или нафтой (летучей алифатической фракцией сырой нефти). Современные методы восстановления углеводородами имеют огромные преимущества по сравнению с процессом, основанном на использовании угля. Если сравнить заводы, одинаковые по затратам на их строительство, то окажется, что современный завод занимает в три раза меньшую площадь, использует вдвое меньше энергии, требует в десять раз меньше рабочей силы и при этом производит в год в четыре раза больше NH_3.

Работа большого завода по производству синтетического аммиака на основе природного газа требует тщательно сбалансированной последовательности реакций. Сначала газ *десульфируется* для удаления серосодержащих соединений, которые отравляют металлические катализаторы; затем сжимается до ~30 атм и реагирует с паром над никелевым катализатором при 750 °C. Этот *первичный риформинг* осуществляют в трубчатой печи, в результате образуются H_2 и оксиды углерода

$$CH_4 + H_2O \xrightleftharpoons{Ni, 750\,^\circ C} CO + 3H_2; \quad CH_4 + 2H_2O \xrightleftharpoons{Ni, 750\,^\circ C} CO_2 + 4H_2$$

При этих условиях получаемые газы содержат ~9% непрореагировавшего метана. Необходимое количество воздуха вдувают с помощью компрессора, чтобы получить конечное отношение $N_2 : H_2$, равное 1 : 3, и воздух горит в водороде, нагревая таким образом газ до ~1100 °C. Во втором преобразователе

$$\underset{\text{воздух}}{2H_2 + (O_2 + 4N_2)} \xrightleftharpoons{1000\,^\circ C} 2H_2O + 4N_2; \quad CH_4 + H_2O \xrightleftharpoons{Ni, 1000\,^\circ C} CO + 3H_2$$

Выходящий газ, содержащий теперь только 0,25% CH_4, охлаждается в теплообменниках, которые генерируют пар под высоким давлением, используемый сначала в турбокомпрессорах, а затем как реагент в первичном риформинге. Затем CO преобразуется в CO_2, при этом дополнительно выделяется водород:

$$CO + H_2O \xrightleftharpoons{(а) + (б)} CO_2 + H_2$$

Максимальная конверсия происходит при равновесии при максимально низкой температуре, поэтому реакция производится последовательно на двух слоях катализатора: а) оксид железа (400 °C) уменьшает концентрацию CO с 11% до 3%; б) медный катализатор (200 °C) понижает содержание CO до 0,3%. Удаление CO_2 (~18%) осуществляется абсорбцией в скруббере, содержащем либо концентрированный щелочной раствор K_2CO_3, либо амин, например этаноламин:

$$CO_2 + H_2O + K_2CO_3 \xrightleftharpoons[\text{регенерация (нагревание)}]{\text{абсорбция}} 2KHCO_3$$

Оставшиеся следовые количества CO (который отравлял бы железный катализатор в производстве аммиака) превращается снова в CH_4 путем пропускания мокрого газа из скрубберов над никелевым катализатором метанирования при 325 °C: $CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$. Это реакция, обратная реакции первичного риформинга. Образующийся синтез-газ имеет приблизительный состав: H_2 — 74,3%, N_2 — 24,7%, CH_4 — 0,8%, Ar — 0,3%, CO — $(1–2) \cdot 10^{-4}$%. Он сжимается в три стадии от 25 атм до ~200 атм и затем пропускается через промотированный железный катализатор при 380–450 °C:

$$N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons{Fe, 400\,^\circ C, 200\ \text{атм}} 2NH_3$$

Газ, покидающий слой катализатора, содержит ~15% NH_3; он конденсируется путем охлаждения, а оставшийся газ смешивается с поступающим синтез-газом и перерабатывается. Последняя реакция может проводиться при различных давлениях, температурах, разных составах и скоростях течения газа*, могут также меняться состав и размер частиц катализатора. С самого начала «промотированные» железные катализаторы изготовляли путем сплавления магнетита (Fe_3O_4) с KOH в присутствии небольших количеств смеси огнеупорных оксидов, таких как MgO, Al_2O_3 и SiO_2. Затвердевший слой дробят на кусочки размером 5–10 мм. Эти кусочки восстанавливаются в конверторе синтеза аммиака, давая активный катализатор, состоящий из кристалликов Fe, разделенных аморфными огнеупорными оксидами и частично покрытых щелочным промотором, по крайней мере на порядок повышающим активность катализатора.

* Скоростью течения обычно называется объемная скорость, точнее, отношение объемной скорости газа при стандартных условиях к объему катализатора; обычно значения находятся в пределах 8000–60000 $ч^{-1}$.

Мировое производство синтетического аммиака особенно значительно возросло в период 1950–1980 гг. В 1950 г. производство составляло немногим более 1 млн т; это очень много по сравнению с объемом производства большинства других соединений, но совсем мало по сравнению с нынешним уровнем производства, превосходящим 120 млн т в год. В 1990 г. объем мирового производства составил 119,6 млн т: Азия 35,4%, бывший Советский Союз 21,5%, Северная Америка 13,8%, Западная Европа 11,3%, Восточная Европа 9,7%, Латинская Америка 5,3%, Африка 3%.

Основная (более 85%) сфера применения NH_3 — различные удобрения; наиболее распространено прямое применение (28,7%), затем идут мочевина (22,4%), NH_4NO_3 (15,8%), фосфаты аммония (14,6%) и $(NH_4)_2SO_4$ (3,4%). Промышленное использование включает производство взрывчатых веществ, таких как нитрат аммония, нитроглицерин, тринитротолуол и нитроцеллюлоза, из NH_3 через HNO_3 и производство волокон, пластмасс, например: в производстве капролактама для найлона-6, гексаметилендиамина для найлона-6,6, полиамидов, искусственного шелка и полиуретанов. Другие области применения: охлаждение, обработка древесной пульпы, удаление олова из металлов, замедление коррозии; он также используется как стабилизатор резины, регулятор pH, применяется в производстве моющих средств, продуктов питания и напитков, лекарств; используется для очистки воды и в производстве многих органических и неорганических соединений. Синтетический аммиак — ключевой компонент для производства неорганических соединений азота (см. схему).

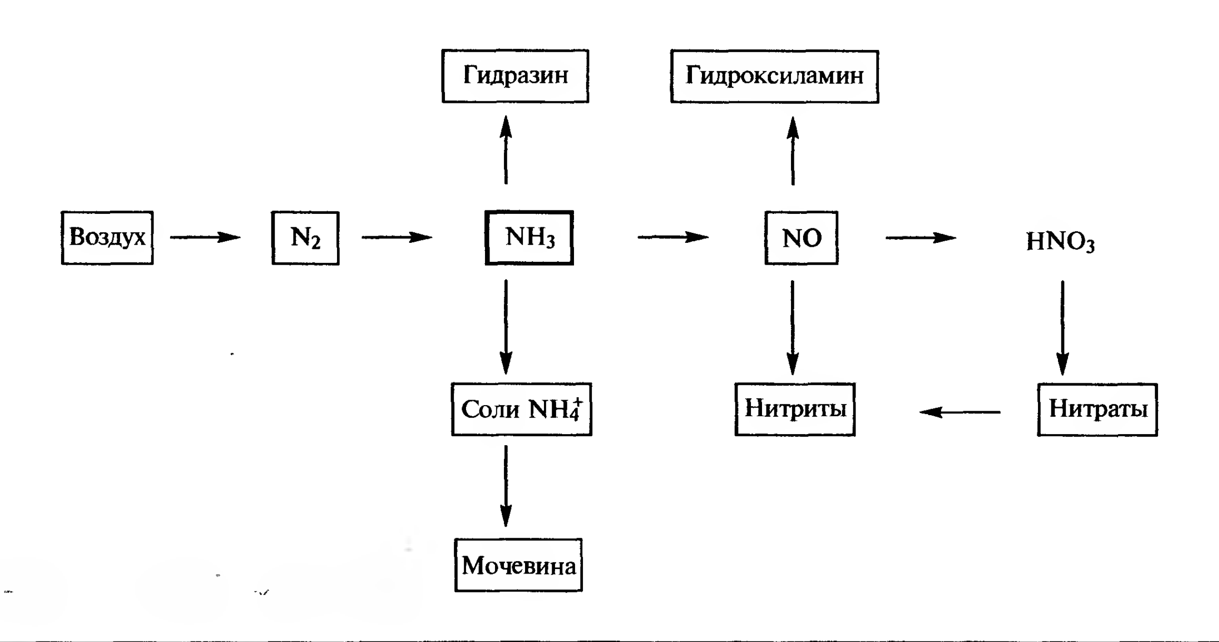


Таблица 11.2. Некоторые свойства аммиака NH_3

Физические свойства		Молекулярные свойства	
$T_{пл}$, K	195,42	Симметрия	C_{3v} (пирамидальная)
$T_{кип}$, K	239,74	Расстояние (N–H), нм	0,1017
Плотность (ж; 239 K), г · см$^{-3}$	0,6826	Угол HNH	107,8°
Плотность (г; по отн. к возд.)	0,5963	Высота пирамиды, нм	0,0367
η (239,5 K), сП [а]	0,254	μ, Д [б]	1,46
Диэлектрическая проницаемость ε (239 K)	22	Барьер инверсии, кДж · моль$^{-1}$	24,7
κ (234,3 K), Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	1,97810^{-7}	Частота инверсии, ГГц [в]	23,79
$\Delta H_{обр}$°(298 K), кДж · моль$^{-1}$	−46,1	D (H–NH$_2$), кДж · моль$^{-1}$	435
$\Delta G_{обр}$°(298 K), кДж · моль$^{-1}$	−16,5	Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$	979,7
S°(298 K), Дж·K^{-1} · моль$^{-1}$	192,3	Сродство к протону (газ), кДж · моль$^{-1}$	841

[а] 1 сантипуаз (сП) = 10^{-3} · кг · м$^{-1}$ · с$^{-1}$, [б] 1 Д = 10^{-18} ед. СГСЭ = 3,333564 · 10^{-30} Кл · м, [в] 1 ГГц = 10^9 с$^{-1}$.

NH_3 (г)). Водные растворы слабоосновны благодаря равновесию

$$NH_3(aq) + H_2O \xrightleftharpoons{H_2O} NH_4^+(aq) + OH^-(aq);$$

$$K_{298,2} = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3] = 1,81 \cdot 10^{-5}$$

Константа равновесия при комнатной температуре отвечает $pK_b = 4,74$ и означает, что один моль водного раствора содержит лишь 4,25 ммоль·$л^{-1}$ NH_4^+ (или OH^-). Такие растворы не содержат недиссоциированных «молекул» NH_4OH, хотя при низкой температуре были выделены слабо связанные гидраты $NH_3 \cdot H_2O$ (т. пл. 194,15 K) и $2NH_3 \cdot H_2O$ (т. пл. 194,32 K).

Эти гидраты не диссоциированы на ионы, а содержат цепи молекул H_2O, связанные молекулами NH_3 в трехмерную сеть водородных связей.

Аммиак с трудом горит на воздухе, предел воспламенения 16–25 об.%. Обычно горение приводит к азоту, но в присутствии платинового или платино-родиевого катализатора при 750–900 °C реакция протекает далее, давая термодинамически менее выгодные продукты NO и NO_2:

$$4NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{\text{горение}} 2N_2 + 6H_2O$$

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{\text{Pt, 800 °C}} 4NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 \xrightarrow{\text{Pt, 800 °C}} 2NO_2$$

Эти реакции очень важны для промышленного производства азотной кислоты (с. 434). См. также промышленное производство HCN по процессу Андрусова (с. 300):

$$2NH_3 + 3O_2 + 2CH_4 \longrightarrow 2HCN + 6H_2O$$

Газообразный NH_3 горит во фторе (или ClF_3) зеленовато-желтым пламенем, давая NF_3 (с. 411). Хлор образует несколько продуктов в зависимости от условий: NH_4Cl, NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, $NCl_3 \cdot NH_3$, N_2 и даже небольшие количества N_2H_4. Реакция, приводящая к хлорамину NH_2Cl, важна для городских систем очистки воды. Реакции с другими неметаллами и их галогенидами или оксидами также сложны и приводят к образованию различных соединений, многие из которых описаны в других разделах (с. 464, 467, 471, 498; т. 2, с. 73 и т.д.). Углерод при температуре красного каления реагирует с NH_3 с образованием NH_4CN и H_2, в то время как фосфор дает PH_3 и N_2, а сера — H_2S и N_4S_4. Металлы часто реагируют при более высокой температуре, давая нитриды (с. 391), особенно важно взаимодействие с медью в присутствии кислорода (воздуха) при комнатной температуре, так как оно мешает использованию этого металла в трубах и вентилях, контактирующих с жидким и газообразным NH_3. Коррозия меди и латуни в присутствии влажных смесей воздуха и аммиака и насыщенных воздухом водных растворов аммиака также происходит быстро. По той же причине следует избегать контакта с никелем и поливинилхлоридными пластмассами.

Жидкий аммиак как растворитель [64–67]

Жидкий аммиак — это самый известный и наиболее широко изученный неводный ионизирующий растворитель. Его самое примечательное свойство — способность растворять щелочные металлы с образованием ярко окрашенных, проводящих электричество растворов, содержащих сольватированные электроны. Удивительные физические свойства этих растворов и их использование в синтезах уже обсуждались на с. 82. Помимо этих особенных растворов, в остальном химию растворов в жидком аммиаке можно систематизировать по аналогии со сходными реакциями в водных растворах. Поэтому мы по очереди кратко обсудим соотношения растворимостей, реакции обмена, кислотно-основные реакции, амфотерность, сольваты и сольволиз, окислительно-восстановительные реакции и получение соединений в необычных степенях окисления. Сравнение физических свойств жидкого аммиака (с. 396) со свойствами воды (с. 580) показывает, что аммиак имеет более низкие температуры плавления и кипения, плотность, вязкость, диэлектрическую проницаемость и электропроводность. Все это, по крайней мере отчасти, объясняется более слабыми водородными связями и тем, что эти связи не могут сформировать сплошную сетку с перекрестными связями, так как каждая молекула NH_3 имеет только одну свободную пару электронов, а не две, как молекула воды. Константа автодиссоциации жидкого аммиака при −50 °C равна $\sim 10^{-33}$.

Большинство аммониевых солей свободно растворяются в жидком аммиаке, как и многие нитраты, нитриты, цианиды и тиоцианаты. Растворимость галогенидов увеличивается от фторидов к иодидам; растворимость солей многовалентных ионов обычно ниже; по-видимому, как и в водных системах, энергия кристаллической решетки и энтропийные эффекты превосходят энергию сольватации. Возможность образования водородных связей также влияет на растворимость, в случае NH_4I рентгеноструктурный анализ монокристаллов

моносольвата показал присутствие образованного посредством водородной связи катиона $N_2H_7^+$ с расстоянием N–H···N 0,269 ± 0,005 нм [68]. Некоторые типичные значения растворимостей при 25 °C (г на 100 г растворителя) таковы: NH_4OAc — 253,2, NH_4NO_3 — 389,6, $LiNO_3$ — 243,7, $NaNO_3$ — 97,6, KNO_3 — 10,4, NaF — 0,35, NaCl — 3,0, NaBr — 138,0, NaI — 161,9, NaSCN — 205,5. Некоторые из этих величин удивительно высоки, особенно выраженные как число молей растворенного вещества на 10 моль NH_3, например: NH_4NO_3 — 8,3, $LiNO_3$ — 6,1, NaSCN — 4,3. Дополнительные данные для 25 °C и других температур можно найти в [69].

Реакции обмена в жидком аммиаке иногда обратны реакциям обмена в водных системах вследствие различий в соотношениях растворимостей. Например, поскольку AgBr образует комплексный ион $[Ag(NH_3)_2]^+$, в жидком NH_3 эта соль легко растворяется, в отличие от $BaBr_2$, который не образует комплекс и выпадает в осадок:

$$Ba(NO_3)_2 + 2AgBr \xrightarrow{NH_3(ж)} BaBr_2\downarrow + 2AgNO_3$$

Следующие реакции аналогичны осаждению AgOH или нерастворимых оксидов из водного раствора:

$$AgNO_3 + KNH_2 \xrightarrow{NH_3(ж)} AgNH_2\downarrow + KNO_3$$

$$3HgI_2 + 6KNH_2 \xrightarrow{NH_3(ж)} Hg_3N_2\downarrow + 6KI + 4NH_3$$

Кислотно-основные реакции во многих растворителях (сольвосистемах) удобно рассматривать с учетом характерных катионов и анионов растворителя, образующихся в процессе автоионизации (см. также т. 2, с. 178).

$$\text{растворитель} \rightleftharpoons \text{характерный катион (кислота)} + \text{характерный анион (основание)}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

С этой точки зрения соли NH_4^+ можно рассматривать как сольвокислоты в жидком аммиаке, а амиды — как сольвооснования. Реакции нейтрализации можно контролировать кондуктометрически, потенциометрически или даже с помощью цветных индикаторов, таких как фенолфталеин:

$$\underset{\text{сольвокислота}}{NH_4NO_3} + \underset{\text{сольвооснование}}{KNH_2} \xrightarrow{NH_3(ж)} \underset{\text{соль}}{KNO_3} + \underset{\text{растворитель}}{2NH_3}$$

Подобным образом можно наблюдать и амфотерное поведение. Например, $Zn(NH_2)_2$ нерастворим в жидком аммиаке (как и $Zn(OH)_2$ в воде), но растворяется при добавлении сольвооснования KNH_2 благодаря образованию $K_2[Zn(NH_2)_4]$, который, в свою очередь, разлагается солями аммония (сольвокислотами), при этом снова осаждается амид:

$$K_2[Zn(NH_2)_4] + 2NH_4NO_3 \xrightarrow{NH_3(ж)} Zn(NH_2)_2 + 2KNO_3 + 4NH_3$$

Среди соединений, полученных из растворов жидкого аммиака, сольваты менее распространены, чем гидраты среди веществ, осажденных из водных систем, но известно большое число амминных комплексов, и именно их изучение легло в основу теории координационных соединений Вернера (1891–1895 гг.). Тем не менее часто происходит сольволиз (аммонолиз) (ср. с гидролизом) [65]. Например:

$$M^IH + NH_3 \longrightarrow MN_2 + H_2$$

$$M_2^IO + NH_3 \longrightarrow MNH_2 + MOH$$

$$SiCl_4 \xrightarrow[\text{темп.}]{\text{низк.}} [Si(NH_2)_4] \xrightarrow{0\,°C} Si(NH)(NH_2)_2 \xrightarrow{1200\,°C} Si_3N_4$$

Амиды — один из наиболее многочисленных и разнообразных классов лигандов. Амиды металлов и металлоидов подробно рассмотрены в [70].

Особенно интересны окислительно-восстановительные реакции. Если бы все термодинамически возможные реакции в жидком NH_3 были кинетически быстрыми, в этом растворителе не могли бы существовать более сильные окислители, чем азот, и более сильные восстановители, чем водород. Данные для растворов при 25 °C следующие [64]:

Кислые растворы (1 М NH_4^+)

$$NH_4^+ + e^- = NH_3 + {}^1/_2H_2 \qquad E^\circ = 0{,}0\ \text{В}$$

$$3NH_4^+ + {}^1/_2N_2 + 3e^- = 4NH_3 \qquad E^\circ = -0{,}04\ \text{В}$$

Основные растворы (1 М NH_2^-)

$$NH_3 + e^- = NH_2^- + {}^1/_2H_2 \qquad E^\circ = 1{,}59\ \text{В}$$

$$2NH_3 + {}^1/_2N_2 + 3e^- = 3NH_2^- \qquad E^\circ = 1{,}55\ \text{В}$$

Несомненно, в интервале лишь 0,04 В очень немногие виды частиц термодинамически стабильны. Однако окислительно-восстановительные пáры как водорода, так и азота демонстрируют перенапряжение приблизительно 1 В, так что реальный интервал потенциалов в кислых растворах от +1,0 до –1,0 В, а в щелочных растворах — от 2,6 до 0,6 В. Следовательно, в жидком аммиаке можно работать

с веществами, которые являются очень сильными восстановителями (например, щелочными металлами), а также с очень сильными окислителями (например, перманганатами, надпероксидами и озонидами; с. 568). По тем же причинам ион NO_3^- крайне инертен по отношению к аммиаку в кислых растворах, в то время как в щелочных растворах происходит медленное выделение N_2:

$$3K^+ + 3NH_2^- + 3NO_3^- \longrightarrow 3KOH\downarrow + N_2 + 3NO_2^- + NH_3$$

Примером использования жидкого аммиака для получения соединений с необычными (низкими) степенями окисления элементов может служить успешное восстановление $K_2[Ni(CN)_4]$ с помощью Na/Hg в присутствии избытка CN^-: сначала образуется темно-красный димерный комплекс Ni^I $K_4[Ni_2(CN)_6]$, который может быть затем восстановлен до желтого комплекса Ni^0 $K_4[Ni(CN)_4]$. Аналогичным образом могут быть получены соответствующие комплексы $[Pd(CN)_4]^{4-}$ и $[Pt(CN)_4]^{4-}$, хотя для последних систем нет очевидных доказательств образования димера M^I. Был также получен ди-*трет*-фосфиновый комплекс Pd^0:

$$[Pd\{1,2\text{-}(PEt_2)_2C_6H_4\}_2]Br_2 \xrightarrow{Na/NH_3} [Pd\{1,2\text{-}(PEt_2)_2C_6H_4\}_2] + 2NaBr$$

$[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ дает светло-желтый комплекс $[Co^I(CN)_4]^{3-}$ и коричнево-фиолетовый комплекс $[Co^0_2(CN)_8]^{8-}$ (ср. с димерным карбонилом $[Co_2(CO)_8]$).

Жидкий аммиак широко используется как среда для соединений, нестабильных в водных растворах, например:

$$2Ph_3GeNa + Br(CH_2)_xBr \xrightarrow{NH_3(ж)} Ph_3Ge(CH_2)_xGePh_3 + 2NaBr$$

$$Me_3SnX + NaPEt_2 \xrightarrow{NH_3(ж)} Me_3SnPEt_2 + 2NaX$$

Ацетилениды щелочных металлов M_2C_2, MCCH и MCCR легко получаются при пропускании C_2H_2 или C_2HR через растворы щелочных металлов в жидком аммиаке; их можно использовать для синтеза широкого ряда ацетиленидов переходных металлов [71], например:

$$Ni(SCN)_2 \cdot 6NH_3 + 5KC_2Ph \xrightarrow{NH_3(ж)} K_2[Ni(C_2Ph)_4] \cdot 2NH_3 + 2KSCN + 4NH_3$$

$$K_2[Ni(C_2Ph)_4] \cdot 2NH_3 \xrightarrow{вакуум} \underset{желтый}{K_2[Ni^{II}(C_2Ph)_4]} + 2NH_3$$

Другие примеры — оранжево-красный $K_3[Cr^{III}(C_2H)_6]$, ярко-розовый $Na_2[Mn^{II}(C_2Me)_4]$, темно-зеленый $Na_4[Co^{II}(C_2Me)_6]$, оранжевый $K_4[Ni^0(C_2H)_4]$, желтый $K_6[Ni^I{}_2(C_2Ph)_6]$. Такие соединения часто взрывчаты, в отличие от своих аналогов с Cu^I и Zn^{II}, например желтого $Na[Cu(C_2Me)_2]$, бесцветного $K_2[Cu(C_2H)_3]$ и бесцветного $K_2[Zn(C_2H)_4]$.

Галогениды аммония используются как разнообразные реагенты в низкотемпературных твердофазных окислительно-восстановительных и кислотно-основных реакциях. [72]. Например, прямая реакция с подходящим металлом при 270–300 °С дает соли аммония с анионами $ZnCl_4^{2-}$, $LaCl_5^{2-}$, YCl_6^{3-}, YBr_6^{3-}, $CuCl_3^{2-}$ и т.д., в то время как Y_2O_3 дает либо $(NH_4)_3YBr_6$, либо YOBr в зависимости от стехиометрического соотношения реагентов. Изучены также твердофазные реакции с сульфатом, нитратом, фосфатами и карбонатом аммония.

11.3.3. Другие гидриды азота

Азот образует более 20 бинарных соединений с водородом [73], из которых наиболее важны аммиак (NH_3, с. 394), гидразин (N_2H_4, с. 400) и азид водорода (N_3H, с. 405). Гидроксиламин $NH_2(OH)$ похож по структуре и по свойствам как на аммиак $NH_2(H)$, так и на гидразин $NH_2(NH_2)$, поэтому уместно в данном разделе обсудить и это соединение (с. 403). Существует также ряд протонированных катионных частиц (NH_4^+, $N_2H_5^+$) и т.д., и депротонированных анионных частиц (NH_2^-, $N_2H_3^-$ и т.д.), но гидрид аммония NH_5 неизвестен. К числу менее известных (и менее устойчивых) нейтральных радикалов относятся: имидоген (NH), амидоген (NH_2), диазенил (N_2H) и гидразил (N_2H_3). Такие частицы играют важную роль в химии атмосферы и в реакциях горения. Из нейтральных соединений можно упомянуть следующие [73]:

- N_2H_2: *транс*-диазен HN=NH (желтый) и его 1,1-изомер $H_2N{=}N$;
- N_3H: азид водорода (с. 405) и циклотриазен (триазаирин) $\overline{N{=}N{-}N}H$;
- N_3H_3: триазен $HN{=}N{-}NH_2$ и циклотриазан (триазириден) *цикло*-$(NH)_3$;
- N_3H_5: триазан (аминогидразин) $H_2NN(H){-}NH_2$;
- N_4H_4: *транс*-2-тетразен $H_2N{-}N{=}N{-}NH_2$ (бесцветные низкоплавкие кристаллы, N–N 0,143 нм, N=N 0,121 нм) и азид аммония NH_4N_3 (белые кристаллы, возг. при 133 °С, d = 1,350 г · см$^{-3}$);

N_4H_6: тетразан $H_2NN(H)N(H)NH_2$ (ярко-желтое твердое вещество);
N_5H_5: азид гидразиния $N_2H_5N_3$ (взрывчатые белые кристаллы);
N_6H_2: вероятно, циклический димер N_3H;
N_7H_9: моногидразинат азида гидразиния $N_2H_5N_3 \cdot N_2H_4$;
N_9H_3: циклический тример N_3H, т.е. 1,3,5-$N_6(NH)_3$.

Гидразин [74]

Безводный N_2H_4 — это дымящая бесцветная жидкость с резким запахом аммиака, который обнаруживается при концентрации $(7–8) \cdot 10^{-3}\%$. По физическим свойствам (табл. 11.3) он во многом похож на воду (с. 579); поучительно также сравнение с NH_3 (с. 396) и H_2O_2 (с. 588), становится очевидным влияние водородных связей. В газовой фазе возможно существование четырех конформеров (рис. 11.5), но большая величина дипольного момента (1,85 Д) исключает зигзагообразную *транс*-конформацию; данные электронографии (и ИК спектроскопии) показали присутствие *гош*-конформации с углом поворота 90–95° от заслоненного положения.

Наиболее эффективные препаративные методы получения гидразина до сих пор основываются на процессе, предложенном Ф. Рашигом в 1907 г.: он включает реакцию аммиака с щелочным раствором гипохлорита натрия в присутствии желатина или клея. Суммарная реакция может быть написана как

$$2NH_3 + NaOCl \xrightarrow{\text{водн. щелочь}} N_2H_4 + NaCl + H_2O \quad (1)$$

но она протекает в две стадии. На первой стадии происходит быстрое образование хлорамина, которое протекает полностью даже на холоду:

$$NH_3 + OCl^- \longrightarrow NH_2Cl + OH^- \quad (2)$$

Хлорамин затем реагирует далее с образованием N_2H_4 или путем медленной нуклеофильной атаки NH_3 (3а) с последующей быстрой нейтрализацией (3б), или путем быстрого образования промежуточного хлорамид-иона (4а) с последующей медленной нуклеофильной атакой NH_3 (4б):

$$NH_2Cl + NH_3 \xrightarrow{\text{медленно}} N_2H_5^+ + Cl^- \quad (3а)$$

$$N_2H_5^+ + OH^- \xrightarrow{\text{быстро}} N_2H_4 + H_2O \quad (3б)$$

$$NH_2Cl + OH^- \xrightarrow{\text{быстро}} NHCl^- + H_2O \quad (4а)$$

$$NHCl^- + NH_3 \xrightarrow{\text{медленно}} N_2H_4 + Cl^- \quad (4б)$$

В дополнение к этому возможна дальнейшая нежелательная реакция с хлорамином, которая приводит к разрушению образовавшегося N_2H_4:

$$N_2H_4 + 2NH_2Cl \xrightarrow{\text{быстро}} 2NH_4Cl + N_2 \quad (5)$$

Эта реакция катализируется следовыми количествами ионов тяжелых металлов, например Cu^{II}; желатин используется для подавления реакции (5) путем изолирования ионов металлов. Вероятно, желатин также способствует реакции между аммиаком и хлорамином, ведущей к образованию гидразина, но этот процесс еще не до конца изучен. Промышленные методы получения и области использования N_2H_4 обсуждаются в дополнении 11.4.

При комнатной температуре чистый N_2H_4 и его водные растворы кинетически устойчивы по отношению к разложению, несмотря на эндотермическую природу соединения и положительную свободную энергию образования:

$$N_2(г) + 2H_2(г) \longrightarrow N_2H_4(ж)$$

$$\Delta H^\circ_{обр} = 50{,}6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{обр} = 149{,}2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Если N_2H_4 поджечь, он быстро и полностью сгорает на воздухе со значительным выделением тепла (см. дополнение 11.3):

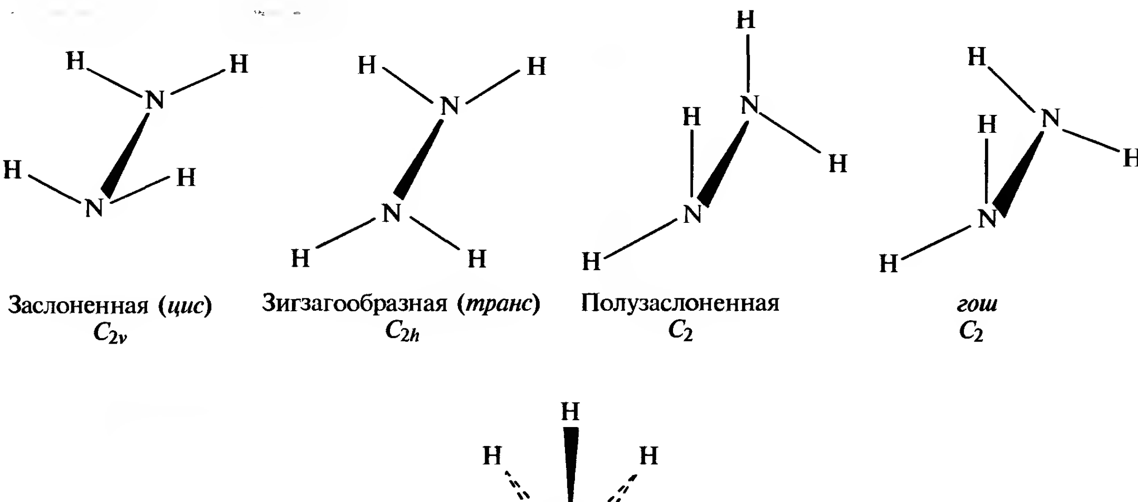
$$N_2H_4(ж) + O_2(г) \longrightarrow N_2(г) + 2H_2O;$$

$$\Delta H = -621{,}5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Таблица 11.3. Некоторые физические и термодинамические свойства гидразина

Т. пл., °С	2,0	Диэлектрическая проницаемость ε (25 °С)	51,7
Т. кип, °С	113,5	κ (25 °С), $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$\sim 2{,}5 \cdot 10^{-6}$
Плотность (тв, 5 °С), $г \cdot см^{-3}$	1,146	$\Delta H_{сгор}$, $кДж \cdot моль^{-1}$	621,5
Плотность (ж, 25 °С), $г \cdot см^{-3}$	1,00	$\Delta H^\circ_{обр}$(25 °С), $кДж \cdot моль^{-1}$	50,6
η (25 °С), сантипуаз[а)]	0,9	$\Delta G^\circ_{обр}$ (25 °С), $кДж \cdot моль^{-1}$	149,2
Показатель преломления n_D^{25}	1,470	S°(25 °С), $Дж \cdot К^{-1} \cdot моль^{-1}$	121,2

а) 1 сантипуаз (сП) = $10^{-3} \cdot кг \cdot м^{-1} \cdot с^{-1}$.



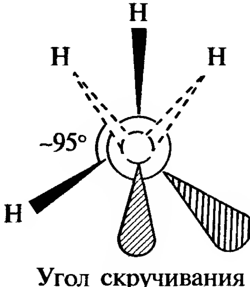


Рис. 11.5. Возможные конформации N_2H_4 с пирамидальным атомом N. Гидразин принимает *гош*-форму (C_2) с N–N 0,145 нм, H–N–H 108° и углом скручивания 95°, как показано на нижнем рисунке

В растворах N_2H_4 окисляется самыми разнообразными окислителями (включая O_2) и находит применение в качестве многоцелевого восстановителя благодаря большому разнообразию реакций, в которых он участвует. Так, термодинамическая восстановительная способность N_2H_4 зависит от того, подвергается ли он 1-, 2- или 4-электронному окислению и происходит ли это в кислом или щелочном растворе. Типичными примерами реакций в кислом растворе могут служить следующие[1]:

1-электронное изменение (например, при использовании Fe^{III}, Ce^{IV} или MnO_4^-):

$$NH_4^+ + {}^1/_2N_2 + H^+ + e^- = N_2H_5^+; \qquad E^\circ = -1{,}74\ В$$

2-электронное изменение (например, при использовании H_2O_2 или HNO_2):

$${}^1/_2NH_4^+ + {}^1/_2HN_3 + {}^5/_2H^+ + 2e^- = N_2H_5^+; \qquad E^\circ = +0{,}11\ В$$

4-электронное изменение (например, при использовании IO_3^- или I_2):

$$N_2 + 5H^+ + 4e^- = N_2H_5^+; \qquad E^\circ = -0{,}23\ В$$

Для щелочных растворов соответствующие потенциалы восстановления таковы:

$$NH_3 + {}^1/_2N_2 + H_2O + e^- = N_2H_4 + OH^-; \qquad E^\circ = -2{,}42\ В$$

$${}^1/_2NH_3 + {}^1/_2N_3^- + {}^5/_2H_2O + 2e^- = N_2H_4 + {}^5/_2OH^-; \qquad E^\circ = -0{,}92\ В$$

$$N_2 + 4H_2O + 4e^- = N_2H_4 + 4OH^-; \qquad E^\circ = -1{,}16\ В$$

Как было показано с помощью N_2H_4, обогащенного изотопом ^{15}N, при 4-электронном окислении подкисленного N_2H_4 до N_2 оба атома N каждой молекулы N_2 происходят из одной и той же молекулы N_2H_4. Эта реакция также лежит в основе самого распространенного метода аналитического определения N_2H_4 в разбавленных водных растворах:

$$N_2H_4 + KIO_3 + 2HCl \xrightarrow{H_2O,\ CCl_4} N_2 + KCl + ICl + 3H_2O$$

Ион IO_3^- сначала восстанавливается до I_2, который на следующей стадии окисляется до ICl непрореагировавшим IO_3^-; конец реакции определяется по полному исчезновению окраски иода в фазе CCl_4.

[1] Стандартные электродные потенциалы и их использование см. с. 407. Традиционно полуреакции записывают в виде (окисленная форма) + ne^- = (восстановленная форма). Так как $\Delta G^\circ = -nE^\circ F$ при единичных активностях, реакции будут протекать самопроизвольно в обратном направлении, когда E° отрицателен, т.е. гидразин окисляется перечисленными реагентами.

Дополнение 11.4. Промышленное производство и применение гидразина [75]

Гидразин обычно получают с помощью непрерывного процесса, основанного на реакции Рашига. Растворы аммиака и гипохлорита натрия (30 : 1) смешивают на холоду с раствором желатина и затем быстро пропускают под давлением через реактор при 150 °С (время контакта — 1 с). Это приводит к 60%-ной конверсии гипохлорита и образуется ~0,5%-ный (по массе) раствор N_2H_4. Избыток NH_3 и водяной пар удаляются, и оставшийся раствор перегоняется с образованием чистого гидразингидрата $N_2H_4 \cdot H_2O$ (т. пл. = −51,7 °, т. кип. = 118,5 °, d = 1,0305 г · см$^{-3}$ при 21 °С). По одному из вариантов этого процесса (предложен О. Матисоном) NH_2Cl получают заранее из NH_3 + NaOCl (3 : 1), а затем вводится безводный NH_3 в соотношении ~30 : 1; при этом температура и давление в реакторе повышаются. В альтернативном промышленном способе, который экономически выгоден только на небольших заводах, используется не NH_3, а мочевина в процессе, очень похожем на реакцию Рашига:

$$(NH_2)_2CO + NaOCl + 2NaOH \xrightarrow[\text{ингибитор белка}]{\text{быстрое нагревание}} N_2H_4 \cdot H_2O + NaCl + Na_2CO_3$$

Гидразингидрат содержит 64% N_2H_4 по массе; он часто более предпочтителен по сравнению с чистым соединением не только потому что он дешевле, но и из-за более низкой температуры плавления, таким образом не возникает проблемы затвердевания. Безводный N_2H_4 может быть выделен из концентрированных водных растворов путем перегонки в присутствии дегидратирующих агентов типа твердых NaOH или KOH. По другому способу гидразинсульфат можно осадить из разбавленных водных растворов при использовании разбавленной H_2SO_4, а осадок обработать жидким NH_3 для выделения гидразина:

$$N_2H_4(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow N_2H_6SO_4 \xrightarrow[\text{(безводный)}]{2NH_3} N_2H_4 + (NH_4)_2SO_4$$

Мировое производство растворов гидразина в 1995 г. (в расчете на N_2H_4) составило ~40 000 т: США — 16 500 т, Германия — 6 400 т, Япония — 6 600 т, Франция — 6 100 т. В дополнение к этому 3 200 т безводного N_2H_4 было произведено в США для использования в качестве ракетного топлива.

Основное (некоммерческое) применение безводного N_2H_4 и его метиловых производных $MeNHNH_2$ и Me_2NNH_2 — ракетное топливо в управляемых ракетах, космических кораблях, луноходах и т.д. Например, луноходы «Аполлон» сбрасывали скорость при посадке на Луну и набирали мощность при взлете для обратного рейса путем окисления смеси в соотношении 1 : 1 $MeNHNH_2$ и Me_2NNH_2 жидким N_2O_4; посадка потребовала около 3 т топлива и 4,5 т окислителя, а взлет около одной трети от этого количества. Используются и другие окислители: O_2, H_2O_2, HNO_3 и даже F_2. Список космических кораблей, летавших на безводном N_2H_4, включает американскую автоматическую орбитально-посадочную станцию «Викинг», летавшую на Марс, межпланетные космические станции «Пайонир» и «Вояджер», а также «Джотто» — автоматическую межпланетную станцию Европейского космического агентства для исследования кометы Галлея.

Основное коммерческое применение растворы гидразина находят в качестве взрывчатых веществ (~40%), сельскохозяйственных химикатов (~25%), медикаментов (~5%) и (все в возрастающем количестве) для обработки воды в бойлерах (в настоящее время 20%). Конечно, это общая картина, детали зависят от конкретно взятой страны.

Водные растворы N_2H_4 — разносторонние и перспективные восстановители. Они долгое время использовались для изготовления серебряных (и медных) зеркал, для осаждения многих элементов (таких как платиновые металлы) из растворов их соединений и для других аналитических целей. Основной областью применения, как уже сказано выше, стала обработка воды, находящейся под высоким давлением в бойлерах: это было впервые предложено приблизительно в 1945 г.; гидразин имеет целый ряд преимуществ по сравнению с ранее использовавшимся Na_2SO_3:

а) N_2H_4 полностью смешивается с H_2O и взаимодействует с растворенным O_2 с образованием только N_2 и H_2O:

$$N_2H_4 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

б) N_2H_4 не увеличивает содержание растворенных твердых веществ (по сравнению с Na_2SO_3), так как N_2H_4 сам по себе и все продукты его реакций и его разложения летучи;

в) эти продукты или имеют основный характер (подобно N_2H_4), или нейтральны, но никогда не кислотны;

г) N_2H_4 также служит ингибитором коррозии (восстанавливая Fe_2O_3 до прочно сцепленного Fe_3O_4) и, следовательно, полезен для действующих и холодных котлов.

Обычная концентрация O_2 в поступающей в бойлер воде составляет ~0,01 · 10^{-4}%; даже если допустить вдвое большее содержание, 1 кг N_2H_4 достаточно для обработки 50 000 т воды (это обеспечит ~4 дня работы при расходе 500 т в час).

Гидразин и его производные находят значительное применение в синтезе биологически активных веществ, промежуточных веществ для производства красителей и других органических производных. Реакции альдегидов с образованием гидразидов (RCH=NNH$_2$) и азинов (RCH=NN=CHR) хорошо известны в органической химии, как и использование гидразина и его производных в синтезе гетероциклических соединений.

Как и следовало ожидать, N_2H_4 в водных растворах является более слабым основанием, чем аммиак (с. 397):

$$N_2H_4(aq) + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-;$$

$$K_{25\,°C} = 8{,}5 \cdot 10^{-7}$$

$$N_2H_5^+(aq) + H_2O \rightleftharpoons N_2H_6^{2+} + OH^-;$$

$$K_{25\,°C} = 8{,}9 \cdot 10^{-16}$$

Гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$ — это связанный водородными связями молекулярный аддукт, он не диссоциирует на ионы. Известно два вида солей, например N_2H_5Cl и $N_2H_6Cl_2$. (Следует отметить, что $N_2H_6^{2+}$ изоэлектронен этану.) Водородные связи часто оказывают влияние на кристаллическую структуру, это особенно заметно для $N_2H_6F_2$, слоистая структура которого подобна структуре CdI_2, но более рыхлая, а фторид-ионы не образуют плотнейшую упаковку. Серная кислота дает три соли $N_2H_4 \cdot nH_2SO_4$ ($n = {}^1/_2$, 1, 2), т.е. $[N_2H_5]_2SO_4$, $[N_2H_6]SO_4$ и $[N_2H_6][HSO_4]_2$.

Гидразидо(2–)-комплексы Mo и W были получены протонированием диазотных комплексов концентрированными растворами HX и обменом лигандов [76]. Например, несколько десятков комплексов с общими формулами $[MX_2(NNH_2)L_3]$ и *транс*-$[MX(NNH_2)L_4]$ были описаны для M = Mo; X = галоген; L = фосфин или гетероциклический N-донор. Подобным образом *цис*-$[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ переходит в *транс*-$[WF(NNH_2)(PMe_2Ph)_4][BF_4]$ при обработке HF/MeOH в сосуде из боросиликатного стекла. Боковая координация лиганда фенилгидразид(1–) была выявлена в таких соединениях, как темно-красный $[W(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(\eta^2\text{-}H_2NNPh)][BF_4]$ [77]; такие комплексы образуются при изомеризации получающегося сначала желтого η^1-арилгидразидо(2–)-комплекса гидрида вольфрама при температуре выше –20 °C (X = BF_4, PF_6):

$$\left[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2WH_2\right] \xrightarrow[\text{MeOH, MePh }(-20\,°C)]{\text{(арилдиазоний)X}} \left[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2W{<}^{H}_{NH(H)R}\right]X \text{ (желтый)}$$

$$\downarrow 0\,°C$$

$$\left[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2W{<}^{NH_2}_{NR}\right]X \text{ (темно-красный)}$$

В этих рекциях R = Ph, *n*-$MeOC_6H_4$, *n*-MeC_6H_4 или *n*-FC_6H_4. Возможны и другие виды связывания: по типу изодиазена (т.е. M←N=NMe_2, а не M=N–NMe_2) [78] и в качестве мостиковой диимидо-группы (M=N–N=M) [79]. И свободный гидразин, и его двухзарядный анион $HNNH^{2-}$ выступают в качестве мостиковых лигандов в бледно-желтом биядерном комплексе вольфрама(VI), как показано на рис. 11.6 [80]. Можно указать ряд новых работ по различным видам координации замещенных гидразидо-, диазенидо- и родственных лигандов [81].

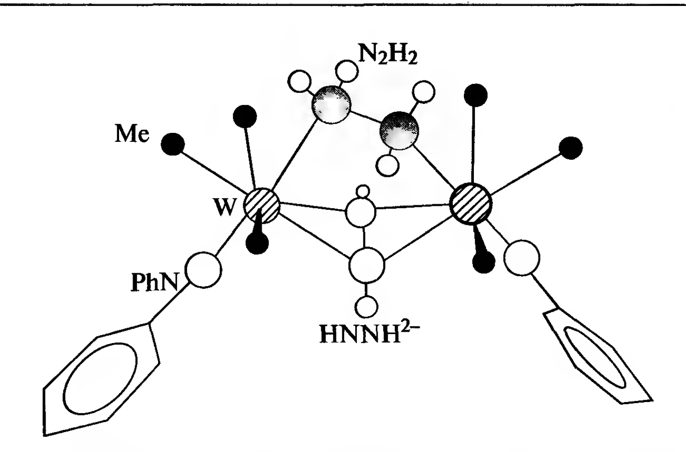


Рис. 11.6. Структура $[\{W(NPh)Me_3\}_2(\mu\text{-}\eta^1,\eta^1\text{-}NH_2NH_2)(\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-}NHNH)]$

Гидроксиламин

Безводный NH_2OH — это бесцветное термически неустойчивое гигроскопичное соединение, которое обычно используют в виде водного раствора или в форме соли. Чистое соединение (т. пл. 32,05 °C, d = 1,204 г · см$^{-3}$ при 33 °C) обладает очень высокой диэлектрической проницаемостью (77,63–77,85), давление паров составляет 10 мм рт.ст. при 47,2 °C. Соединение может рассматриваться как вода, в которой один атом H замещен более электроотрицательной группой NH_2, или как NH_3, в котором один атом H замещен на OH. Водные растворы являются менее щелочными по сравнению с растворами и аммиака, и гидразина:

$$NH_2OH(aq) + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^-;$$

$$K_{25\,°C} = 6{,}6 \cdot 10^{-9}$$

Гидроксиламин может быть получен различными способами, включая восстановление нитритов, азотной кислоты или NO и кислотный гидролиз нитроалканов. В традиционном синтезе Рашига водный раствор NH_4NO_2 восстанавливают смесью HSO_4^-/SO_2 при 0 °C с образованием гидроксиламидо-N,N-дисульфат-аниона, который затем в несколько стадий гидролизуется до сульфата гидроксиламмония:

$$NH_4NO_2 + 2SO_2 + NH_3 + H_2O \longrightarrow [NH_4]_2[N(OH)(OSO_2)_2]$$

$$[NH_4]_2^+[N(OH)(OSO_2)_2]^{2-} + H_2O \longrightarrow [NH_4][NH(OH)(OSO_2)] + [NH_4][HSO_4]$$

$$2[NH_4]^+[NH(OH)(OSO_2)]^- + 2H_2O \longrightarrow [NH_3(OH)]_2[SO_4] + [NH_4]_2[SO_4]$$

Водные растворы NH_2OH можно затем получить путем ионного обмена, а свободное соединение — посредством аммонолиза жидким NH_3; нерастворимый сульфат аммония отфильтровывается, а избыток NH_3 удаляется при пониженном давлении с выделением твердого NH_2OH.

Другими способами соли гидроксиламмония могут быть получены или электролитическим восстановлением водного раствора азотной кислоты на амальгамированных свинцовых электродах в присутствии H_2SO_4/HCl (а), или гидрированием монооксида азота в растворах кислот на катализаторе Pt/древесный уголь (б):

$$\text{(а)}\ HNO_3(aq) + 6H^+(aq) \xrightarrow{6e^-} 2H_2O + NH_2OH \xrightarrow{HCl(г)} [NH_3(OH)]Cl(тв)$$

$$\text{(б)}\ 2NO(г) + 3H_2(г) + H_2SO_4(aq) \xrightarrow{Pt/C} [NH_3(OH)]_2SO_4$$

Общепринятый лабораторный метод заключается в восстановлении водного раствора азотной кислоты или нитрита калия бисульфитом в тщательно контролируемых условиях. На первой стадии реакции образуется гидроксиламидодисульфат, который устойчив в щелочных растворах, но в кислых растворах быстро гидролизуется до моносульфата и затем может быть последовательно гидролизован до иона гидроксиламмония путем обработки водным раствором HCl при 100 °C в течение часа:

$$HNO_2 + 2HSO_3^- \longrightarrow [N(OH)(OSO_2)_2]^{2-} + H_2O \xrightarrow{быстро} [NH(OH)(OSO_2)]^- + [HSO_4]^-$$

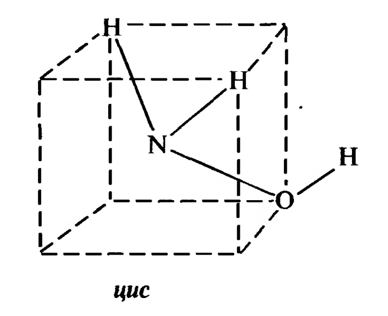
$$[NH(OH)(OSO_2)]^- + H_3O^+ \xrightarrow{100\,°C,\ 1\ ч} [NH_3(OH)]^+ + [HSO_4]^-$$

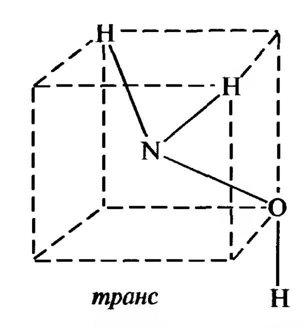
Безводный NH_2OH может быть получен при обработке суспензии хлорида гидроксиламмония NaOBu в бутаноле:

$$[NH_3(OH)]Cl + NaOBu \longrightarrow NH_2OH + NaCl + BuOH$$

NaCl удаляется фильтрованием, а NH_2OH осаждается путем добавления Et_2O и охлаждения.

Молекула NH_2OH может существовать в виде двух конформационных изомеров (*цис*- и *транс*-) и в многочисленных промежуточных *гош*-конформациях, как показано на рис. 11.7. В кристаллической форме водородные связи благоприятствуют упаковке в *транс*-конформации. Расстояние N–O составляет 0,147 нм, что соответствует одинарной связи. При температуре выше комнатной соединение разлагается (иногда со взрывом) по окислительно-восстановительной реакции с образованием сложной смеси N_2, NH_3, N_2O и H_2O. Водные растворы намного более устойчивы, особенно кислые растворы, в которых соединение протонировано $[NH_3(OH)]^+$. Такие растворы могут действовать в качестве окислителей, особенно при подкислении, но намного чаще используются в качестве восстановителей, например в качестве антиоксидантов в фотографических проявителях, стабилизаторов мономеров и для восстановления Cu^{II} до Cu^I в процессе окрашивания акриловых волокон. Сравнение с окислительно-восстановительной химией H_2O_2 и N_2H_4 также поучительно (см., например, с. 272–273 ссылки [69]). Способность NH_2OH реагировать с N_2O, NO и N_2O_4 в соответствующих условиях (например, в виде сульфата, адсорбированного на силикагеле) делает возможным его успешное приме-





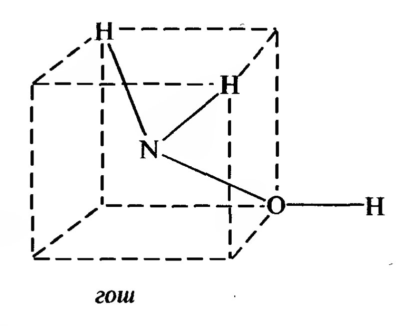


Рис. 11.7. Конфигурации NH_2OH

нение в качестве абсорбента в анализах, основанных на сжигании органических веществ. Однако главной областью применения NH_2OH, которая проистекает из его способности образовывать оксимы с альдегидами и кетонами, является производство капролактама — основного промежуточного соединения в производстве полиамидных волокон типа найлона. На это расходуется более 97% производимого NH_2OH (мировое производство по меньшей мере 650 000 т в год).

Более подробно химия гидроксиламидов серной кислоты обсуждается далее вместе с другими H–N–O–S-соединениями (т. 2, с. 88–93).

Азид водорода

Водные растворы HN_3 впервые были получены в 1890 г. Т. Курциусом, который окислил водный гидразин азотистой кислотой:

$$N_2H_5^+ + HNO_2 \longrightarrow HN_3 + H^+ + 2H_2O$$

Могут также быть использованы азотная кислота, пероксид водорода, пероксидисульфат-, хлорат- и перванадил-ионы. Безводное соединение крайне взрывчато и даже разбавленные растворы следует считать потенциально опасными. Чистый HN_3 обычно получают путем осторожного добавления H_2SO_4 к NaN_3; чистый HN_3 — это бесцветная жидкость или газ (т. пл. ≈ −80 °С, т. кип. (по оценкам) 35,7 °С, d = 1,126 г·см$^{-3}$ при 0 °С). Большие положительные величины энтальпии и свободной энергии образования подчеркивают присущую соединению нестабильность: $\Delta H^\circ_{обр}$ (1 атм, 298 К) = 269,5 кДж·моль$^{-1}$, $\Delta G^\circ_{обр}$ (1 атм, 298 К) = 327,2 кДж·моль$^{-1}$. Он имеет неприятный, сильно раздражающий запах и является смертельным (хотя и не накапливающимся в организме) ядом; даже при концентрации в воздухе менее 10^{-4}% он может быть опасен. В газовой фазе три атома N располагаются практически линейно, как и следует ожидать для 16-электронной частицы, а угол HNN равен 109°; два расстояния N–N заметно различаются, как показано на схеме (**1**). Структура и параметры изомерной молекулы циклотриазена даны для сравнения на схеме (**2**); связь N–H образует с плоскостью N_3-кольца угол 74°.

(**1**) (**2**)

Подобные различия обнаружены для органических азидов (например, MeN_3). В ионных азидах (с. 391) N_3^--ион линеен и симметричен (оба расстояния N–N равны 0,116 нм), что свойственно 16-электронной частице, изоэлектронной CO_2 (а также для цианамид-иона NCN^{2-}, цианат-иона NCO^-, фульминат-иона CNO^- и катиона нитроила NO_2^+).

Водные растворы HN_3 по кислотности сравнимы с уксусной кислотой:

$$HN_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + N_3^-(aq); \quad K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5},$$
$$pK_a = 4{,}77 \text{ при } 298 \text{ K}$$

Описаны многочисленные азиды металлов (с. 391); ковалентные производные неметаллов также легко получаются простой обменной реакцией при использовании или NaN_3, или водных растворов HN_3 [82, 83]. В этих соединениях группа N_3 ведет себя как псевдогалоген (с. 299); действительно, известны нестабильные соединения FN_3, ClN_3, BrN_3, IN_3 и NCN_3, хотя потенциально возможные аллотропные модификации азота, такие как N_3–N_3 (аналогично Cl_2) и $N(N_3)_3$ (аналогично NCl_3) не были получены. Многие сложные гетероциклические соединения, однако, хорошо изучены, например циануразид $\{-NC(N_3)-\}_3$, B,B,B-триазидоборазин $\{-NB(N_3)-\}_3$ и даже производное азидофосфазена $\{-NP(N_3)_2-\}_3$.

Большинство препаративных методов получения HN_3 и его производных включает использование NaN_3, поскольку это вещество довольно устойчиво и доступно в готовом виде. NaN_3 может быть получен при добавлении порошкообразного $NaNO_3$ к расплаву $NaNH_2$ при 175 °С или при пропускании N_2O через тот же расплавленный амид при 190 °С:

$$NaNO_3 + 3NaNH_2 \longrightarrow NaN_3 + 3NaOH + NH_3$$

$$N_2O + 2NaNH_2 \longrightarrow NaN_3 + NaOH + NH_3$$

Последняя реакция проводится в промышленном масштабе с использованием жидкого NH_3 в качестве растворителя; по одному из вариантов используется раствор Na/NH_3 без выделения $NaNH_2$:

$$3N_2O + 4Na + NH_3 \longrightarrow NaN_3 + 3NaOH + 2N_2$$

Недавно получено удивительное соединение — ковалентный нитрозилазид NNNNO; это бледно-желтое вещество, образующееся при взаимодействии газообразного NOCl (с. 413) с твердым NaN_3 при низкой температуре [84]. $NNNN(SO_2F)_2$ также был недавно получен подобным способом из $(SO_2F)_2NCl$; это летучая желтая жидкость, способная разлагаться со взрывом [84a].

Основные области применения неорганических азидов связаны со склонностью азидов тяжелых металлов взрываться. $Pb(N_3)_2$ широко используется в детонаторах благодаря его надежности, особенно в условиях высокой влажности; его получают по реакции обмена между $Pb(NO_3)_2$ и NaN_3 в водном растворе.

11.3.4. Термодинамические соотношения между N-содержащими частицами

Способность азота существовать в своих соединениях по меньшей мере в 10 различных степенях окисления от –3 до +5 создает проблемы при анализе термодинамики и механизмов реакций; этот вопрос требует отдельного обсуждения. Так, в некоторых соединениях азот существует в разных степенях окисления, например: $[N^{-III}H_4]^+[N^{III}O_2]^-$, $[N^{-III}H_4]^+[N^{V}O_3]^-$, $[N^{-II}{}_2H_5]^+[N^{V}O_3]^-$, $[N^{-III}H_4]^+[N^{-1/3}{}_3]^-$ и т.д. Следовательно, мы видим (с. 397) что при подходящих условиях NH_3 может быть окислен кислородом до N_2, NO или NO_2, тогда как окисление с помощью OCl^- дает N_2H_4 (с. 400). Подобным образом при использовании подходящих реагентов N_2H_4 может быть окислен или до N_2, или до NH_3 (в котором «средняя» степень окисления N равна $-^1/_3$). Термодинамические соотношения между этими различными гидридо- и оксо-частицами, содержащими N, удобнее всего систематизировать с помощью стандартных потенциалов восстановления, которые для наглядности обычно переводят в вольт-эквиваленты для каждой частицы (см. дополнение 11.5).

Стандартные потенциалы восстановления в кислых водных растворах представлены в табл. 11.4 и показаны в виде диаграммы на рис. 11.8 (с. 409), который также включает соответствующие данные для щелочных растворов. Потенциалы восстановления легко перевести в вольт-эквиваленты (путем умножения на соответствующую степень окисления); график зависимости последних от степени окисления приведен на рис. 11.9. Эта диаграмма особенно удобна для наглядного представления окислительно-восстановительной химии элемента. Таким образом, из определения вольт-эквивалента следует, что потенциал восстановления любой пары определяется *наклоном* линии, соединяющей две точки: чем больше положительный наклон, тем

Таблица 11.4. Стандартные потенциалы восстановления азотсодержащих частиц [a] в кислых водных растворах (pH 0, 25 °C)

Пара (окисл./восст.)	$E°$, В	Соответствующая полуреакция
N_2/HN_3	−3,09	$^3/_2N_2 + H^+(aq) + e^- \rightarrow HN_3(aq)$
$N_2/N_2H_5^+$	−0,23	$N_2 + 5H^+ + 4e^- \rightarrow N_2H_5^+$
$H_2N_2O_2/NH_3OH^+$	+0,387	$H_2N_2O_2 + 6H^+ + 4e^- \rightarrow 2NH_3OH^+$
HN_3/NH_4^+	+0,695	$HN_3 + 11H^+ + 8e^- \rightarrow 3NH_4^+$
$NO/H_2N_2O_2$	+0,712	$2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2N_2O_2$
NO_3^-/N_2O_4	+0,803	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O_4 + 2H_2O$
$HNO_2/H_2N_2O_2$	+0,86	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2N_2O_2 + 2H_2O$
NO_3^-/HNO_2	+0,94	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$
NO_3^-/NO	+0,957	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$
HNO_2/NO	+0,983	$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$
N_2O_4/NO	+1,035	$N_2O_4 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2NO + 2H_2O$
N_2O_4/HNO_2	+1,065	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HNO_2$
$N_2H_5^+/NH_4^+$	+1,275	$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e^- \rightarrow 2NH_4^+$
HNO_2/N_2O	+1,29	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow N_2O + 3H_2O$
NH_3OH^+/NH_4^+	+1,35	$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NH_4^+ + H_2O$
$NH_3OH^+/N_2H_5^+$	+1,42	$2NH_3OH^+ + H^+ + 2e^- \rightarrow N_2H_5^+ + 2H_2O$
HN_3/NH_4^+, N_2	+1,96	$HN_3 + 3H^+ + 2e^- \rightarrow NH_4^+ + N_2$
$H_2N_2O_2/N_2$	+2,65	$H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2 + 2H_2O$

[a] Все полуреакции, представленные в этой таблице, содержат в левой части полуреакции только окислитель, H^+ и e^-. Потенциалы других пар, например N_2/NH_3OH^+ = −1,87 В (т.е. $N_2 + 2H_2O + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2NH_3OH^+$), можно легко вычислить с помощью соответствующих комбинаций (в данном случае $N_2/N_2H_5^+ - NH_3OH^+/N_2H_5^+$). Существуют также реакции присоединения единственного электрона, например NO^+/NO, $E°$ = +1,46 В (т.е. $NO^+ + e^- \rightarrow NO$), и более сложные реакции присоединения электронов, например NO_3^-, NO/NO_2^-, $E°$ = +0,49 В (т.е. $NO_3^- + NO + e^- \rightarrow 2NO_2^-$), и т.д.

Дополнение 11.5. Стандартные потенциалы восстановления и вольт-эквиваленты

Химические реакции часто формально можно представить в виде суммы двух или более полуреакций, в которых электроны переносятся от одной химической частицы к другой. В настоящее время почти все реакции принято записывать в виде равновесия, в котором прямая реакция — это реакция восстановления (принятия электронов):

$$\text{окисленная форма} + ne^- \rightleftharpoons \text{восстановленная форма}$$

Электрохимический потенциал восстановления (E, В) такого равновесия выражается формулой:

$$E = E^\circ - \frac{2,3026RT}{nF} \lg \frac{a(\text{восст.})}{a(\text{окисл.})} \quad (1)$$

где E° — стандартный электродный потенциал при условии, что активности $a = 1$, R — универсальная газовая постоянная (8,3144 Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$), T — абсолютная температура, F — постоянная Фарадея (96 485 Кл · моль$^{-1}$) и 2,3026 — постоянная, равная ln10, необходимая для перехода от натуральных к десятичным логарифмам. При 298,15 К (25 °С) дробь $2,3026RT/F$ имеет значение 0,05916 В, и, заменив активности концентрациями, получаем приближенную формулу:

$$E \approx E^\circ - \frac{0,05916}{n} \lg \frac{[\text{восст.}]}{[\text{окисл.}]} \quad (2)$$

Условно принято, что E° для полуреакции (3) равен нулю, т.е. $E^\circ(H^+/{}^1/{}_2H_2) = 0,0$ В

$$H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons {}^1/{}_2\ H_2\ (\text{г, 1 атм}) \quad (3)$$

Поскольку $\Delta G = -nEF$, изменение стандартной свободной энергии для полуреакции равно $\Delta G^\circ = -nE^\circ F$, например:

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq);\quad E^\circ\ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771\ \text{В} \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = -74,4\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Совокупность полуреакций (3) и (4) дает реакцию (5) [т.е. (4)–(3)], которая благодаря отрицательному значению ΔG° протекает самопроизвольно слева направо в соответствии с уравнением:

$$Fe^{3+}(aq) + {}^1/{}_2H(\text{г}) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + H^+(\text{г});\quad E^\circ = 0,771\ \text{В} \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = -74,4\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Аналогично $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,763$ В, следовательно, реакция (6) протекает самопроизвольно в обратном направлении:

$$Zn^{2+}(aq) + H_2(\text{г}) \rightleftharpoons Zn(\text{тв}) + 2H^+(aq);\quad E^\circ = 0,763\ \text{В}$$

$$\Delta G^\circ = +147,5\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}\ (\text{так как } n = 2) \quad (6)$$

Таким образом, при pH 0 реакция протекает самопроизвольно слева направо, если $E^\circ > 0$, и самопроизвольно в обратном направлении, если $E^\circ < 0$. При других концентрациях ионов H^+ выражение (2) показывает, что потенциал водородного электрода (3) определяется выражением

$$E = -0,05916 \lg \frac{\{P_{H_2}\}^{\frac{1}{2}}}{[H^+(aq)]}\ \text{В}$$

и в общем случае потенциал любой полуреакции изменяется с изменением концентрации участвующих в реакции частиц в соответствии с уравнением Нернста (7):

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{n} \lg Q \quad (7)$$

где Q имеет форму константы равновесия, но является функцией реальных, а не равновесных активностей реагентов и продуктов. Заметим также, что потенциал не зависит от коэффициентов в полуреакциях, тогда как свободная энергия прямо пропорциональна им, например:

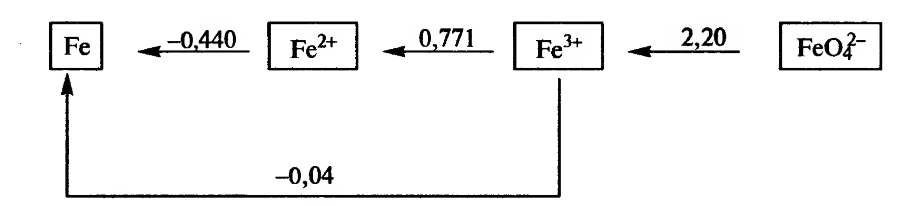
$${}^1/{}_2I_2 + e^- \rightleftharpoons I^-;\quad E^\circ = 0,536\ \text{В};\quad \Delta G^\circ = -51,5\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-;\quad E^\circ = 0,536\ \text{В};\quad \Delta G^\circ = -103,0\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Следует запомнить, что при суммировании или вычитании полуреакций следует суммировать или вычитать соответствующие значения $nE°$, а не $E°$. (Мы вернемся к этому вопросу позже.)

Данные о стандартных потенциалах восстановления приведены во многих книгах [85], на них немало ссылок и в данном учебнике. В настоящее время почти во всех источниках используются обозначения (знаки), приятые ИЮПАК, хотя в некоторых более ранних американских книгах (включая, к сожалению, классический учебник [86]) используются знаки, противоположные принятым. Когда стандартные потенциалы восстановления перечислены в последовательности от самого большого по абсолютной величине отрицательного до самого большого положительного, самый сильный восстановитель в начале списка, в принципе, должен восстанавливать все окислители, расположенные ниже в таблице. Наоборот, окислители располагаются в порядке *увеличения* силы, и данный окислитель должен окислять все восстановители, размещенные выше в таблице. Такие списки представляют собой крайне компактный способ обобщения огромного количества информации. Например, перечень 100 независимых потенциалов восстановления дает возможность вычислить изменение свободной энергии для $100 \cdot 99/2 = 4950$ реакций и указать направление, в котором гипотетическая реакция будет протекать в соответствующих условиях (которые могут включать использование катализатора).

Если элемент может существовать в разных степенях окисления, иногда удобно показать различные потенциалы восстановления в виде диаграммы, которая включает в себя соответствующие полуреакции в стандартных условиях. Так, для кислых водных растворов



Заметим, что величина $E°(Fe^{3+}/Fe) = -0{,}04$ В, что эквивалентно $[2 \cdot (-0{,}44) + 0{,}77]/3$. Поскольку в вычислениях используется величина $nE°$ (а не $E°$), удобно определять «вольт-эквивалент» частицы; вольт-эквивалент соединения или иона — это потенциал восстановления частицы до элемента в стандартном состоянии, умноженный на степень окисления элемента в соединении (с учетом его знака). Степень окисления — это число электронов, которые следует добавить к атому элемента для возвращения электронейтральности, если все другие атомы соединения (иона) удалить в виде своих «нормальных» ионов. Например, степень окисления Fe в FeO_4^{2-} равна +6:

$$FeO_4^{2-} \xrightarrow{-4O^{2-}} Fe^{6+} \xrightarrow{+6e^-} Fe$$

Из приведенного выше примера следует, что вольт-эквиваленты Fe^{2+} и Fe^{3+} равны –0,88 и –0,11 соответственно, а для FeO_4^{2-} эта величина составляет +6,49 (т.е. $[2 \cdot (-0{,}44) + 0{,}77 + 3 \cdot 2{,}20]$). Отсюда следует, что $E°(FeO_4^{2-}/Fe) = +1{,}08$ В.

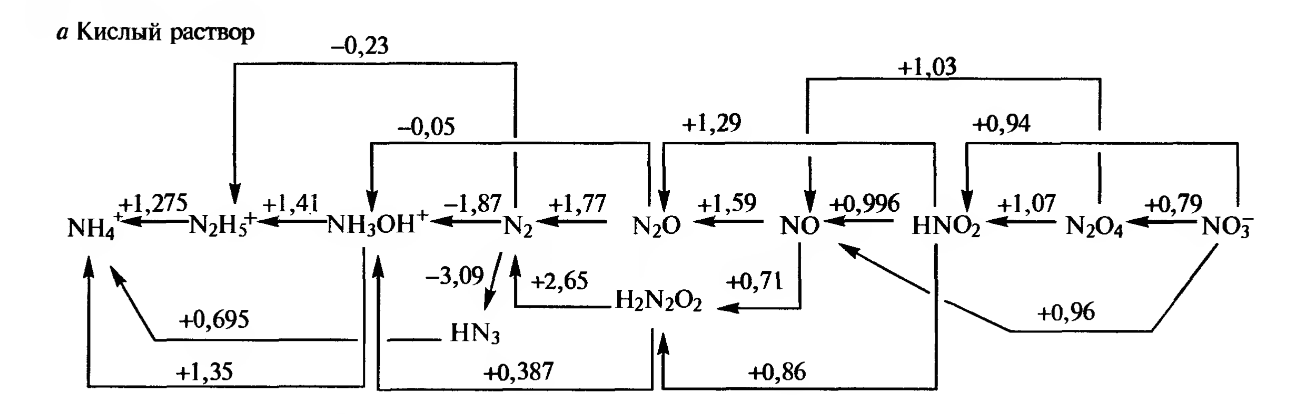
Значение этих концепций для систематизации и объяснения окислительно-восстановительных реакций элементов демонстрируется на примере азота в данном разделе. Стандартные потенциалы восстановления и диаграммы в координатах степень окисления–вольт-эквивалент для других элементов представлены в последующих главах.

выше потенциал окисления, и чем больше отрицательный наклон, тем выше сила восстановителя. Соединена может быть любая пара точек. Например, в кислом растворе N_2H_4 более сильный восстановитель, чем H_2 (наклон соединительной линии составляет –0,23 В), а NH_2OH — еще сильнее (наклон = –1,87 В). Напротив, пара N_2O/NH_3OH^+ фактически равна по восстановительной способности H_2 (наклон = –0,05 В).

Из этого также следует, что если три (или более) точки, соответствующие разным степеням окисления, лежат приблизительно на одной прямой линии на диаграмме вольт-эквивалентов, то образуется равновесная смесь соединений и реакция не доходит до конца (при условии, что кинетические факторы не препятствуют достижению термодинамического равновесия). Действительно, если наклоны линий, соединяющих различные точки, практически одинаковы, то $E°$ для различных пар (и, следовательно, $\Delta G°$) одинаковы; соответственно, изменение свободной энергии приблизительно равно нулю, и между различными частицами устанавливается равновесие. Диаграмма вольт-эквивалентов по существу представляет собой график зависимости свободной энергии от степени окисления (как показано на ординате справа на рис. 11.9).

Из этих общих рассуждений можно сделать два вывода:

1. Соединение будет стремиться диспропорционировать на частицы с более низкой и более высокой степенями окисления, если его точка находится выше линии, соединяющей точки этих двух частиц, т.е. диспропорционирование сопровождается понижением свободной энергии и будет протекать самопроизвольно, если нет кинетических



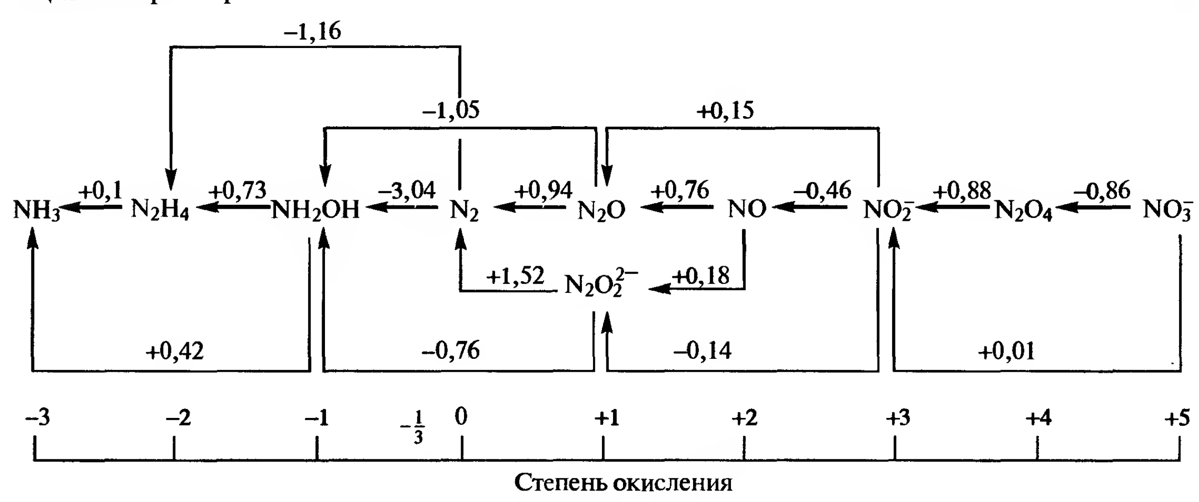


Рис. 11.8. Диаграммы степеней окисления азота с указанием стандартных потенциалов восстановления в вольтах: *а* — в кислых растворах при pH 0; *б* — в щелочных растворах при pH 14

препятствий. Примером служит диспропорционирование гидроксиламина в кислых (протекает медленно) и щелочных (быстро) растворах:

$$4NH_3OH^+ \longrightarrow N_2O + 2NH_4^+ + 3H_2O + 2H^+$$

$$3NH_2OH \longrightarrow N_2 + NH_3 + 3H_2O$$

2. Наоборот, соединение будет образовываться путем сопропорционирования частиц, в которых элемент имеет более высокую и более низкую степени окисления, если его точка расположена ниже линии, соединяющей точки этих частиц. Наиболее важный пример — синтез $HN_3^{-1/3}$ при взаимодействии $N_2^{-II}H_5^+$ и $HN^{+III}O_2$ (с. 405). Следует отметить, что восстановительный потенциал HN_3 (–3,09 В) самый отрицательный по сравнению с потенциалами любых других восстановителей в кислых водных растворах, поэтому синтез HN_3 путем восстановления N_2 или любых других соединений азота в этой же среде термодинамически невозможен, если восстановитель не содержит азот (как, например, гидразин).

В щелочных растворах существует другой ряд окислительно-восстановительных равновесий, и им соответствуют другие потенциалы восстановления. Например:

	E°, В
$N_2 + 4H_2O + 2e^- = 2NH_2OH + 2OH^-$	–3,04
$N_2 + 4H_2O + 4e^- = N_2H_4 + 4OH^-$	–1,16
$N_2O + 5H_2O + 4e^- = 2NH_2OH + 4OH^-$	–1,05
$N_2O_2^{2-} + 6H_2O + 4e^- = 2NH_2OH + 6OH^-$	–0,73
$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
$N_2H_4 + 4H_2O + 2e^- = 2NH_4^+ + 4OH^-$	+0,11
$2NH_2OH + 2e^- = N_2H_4 + 2OH^-$	+0,73

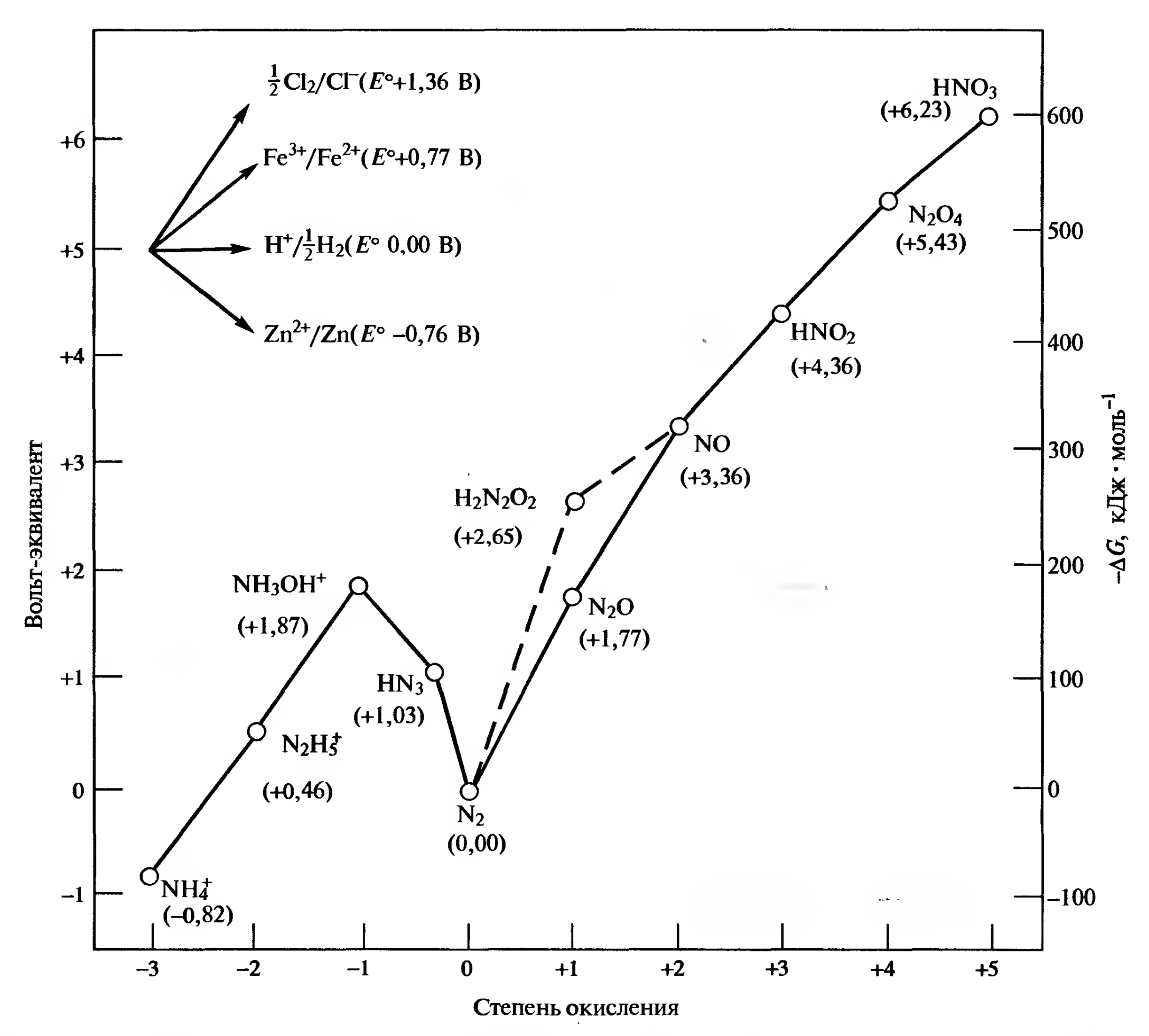


Рис. 11.9. График зависимости значений вольт-эквивалентов от степени окисления для различных соединений и ионов, содержащих N, в кислых водных растворах. Заметим, что для расчетов $-\Delta G$ за стандартное состояние принимают N_2, но $-\Delta G$ приводят на моль атомов N или моль N_2; они относятся к реакциям в направлении (окисл. форма) + $ne^- \rightarrow$ (восст. форма). Для сравнения на графике показаны углы наклона прямых для некоторых распространенных окислителей и восстановителей

Более полные сведения представлены на рис. 11.8. Очень полезно по этим данным построить график зависимости вольт-эквивалентов от степени окисления для щелочных растворов и сравнить его с графиком для кислых растворов (рис. 11.9).

11.3.5. Галогениды азота и родственные соединения [69]

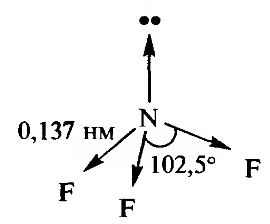
Удивительно, но NF_3 — самый устойчивый бинарный галогенид азота — был получен лишь в 1928 г., т.е. более чем через 115 лет после синтеза крайне неустойчивого NCl_3 (его выделил в 1811 г. П. Дюлонг, который потерял три пальца и глаз при изучении свойств этого соединения). Чистый NBr_3 взрывается даже при −100 °С, он был выделен лишь в 1975 г. [87], а NI_3 не получен до сих пор, хотя взрывчатый аддукт $NI_3 \cdot NH_3$ был впервые выделен Б. Куртуа в 1813 г. и известны также некоторые другие аммины. В настоящее время известны пять бинарных фторидов азота: NF_3, N_2F_4, *цис*- и *транс*-N_2F_2 и N_3F. Перечисленные соединения, катионы NF_4^+ и $N_2F_3^+$, а также различные смешанные галогениды, гидридогалогениды и оксогалогениды обсуждаются в этом разделе.

Трифторид NF_3 был впервые получен исследовательской группой Отто Руффа в Германии путем электролиза расплава NH_4F/HF, этот процесс до сих пор используется в промышленности. Альтер-

нативный путь — фторирование NH_3 в контролируемых условиях над металлической медью в качестве катализатора.

$$4NH_3 + 3F_2 \xrightarrow{Cu} NF_3 + 3NH_4F$$

NF_3 — бесцветный, не имеющий запаха термодинамически устойчивый газ (т. пл. = –206,8 °С, т. кип. = –129,0 °С, $\Delta G^\circ_{298} = -83{,}3$ кДж · моль$^{-1}$). Молекула имеет пирамидальную форму с углами F–N–F 102,5°, но дипольный момент (0,234 Д) составляет только одну шестую дипольного момента NH_3 (1,47 Д). Причина в том, что моменты связей N–F направлены в противоположном направлении относительно момента неподеленной электронной пары:



Газ NF_3 удивительно нереакционноспособный (подобно CF_4), не разлагается водой и разбавленными водными растворами кислот или щелочей; при повышенных температурах он действует как фторирующий агент и с Cu, As, Sb и Bi в проточном реакторе дает N_2F_4 ($2NF_3 + 2Cu \rightarrow N_2F_4 + 2CuF$). Как и следовало ожидать (с. 191), NF_3 не склонен выступать в качестве лиганда, хотя ион NF_4^+ известен [88]; неожиданно устойчива изоэлектронная частица ONF_3 (т. пл. = –160 °С, т. кип. = –87,6 °С):

$$NF_3 + 2F_2 + SbF_3 \xrightarrow{200\,°C,\ 100\ атм} [NF_4]^+[SbF_6]^-$$

$$2NF_3 + O_2 \xrightarrow[-196\,°C]{электрический\ разряд} 2ONF_3$$

$$3FNO + 2IrF_6 \xrightarrow{20\,°C} ONF_3 + 2[NO]^+[IrF_6]^-$$

ONF_3 был открыт независимо двумя исследовательскими группами в 1966 г. [89]. Хотя соединение изоэлектронно BF_4^-, CF_4 и NF_4^+, оно вызвало интерес из-за очень короткой связи N–O (0,1158 нм), предполагающей кратное связывание, и соответственно длинной связи N–F (0,1431 нм). Подобное частичное двойное связывание с атомом O и высокополярные связи с атомом F предполагаются также в аналогичном ионе $[OCF_3]^-$ в $Cs[OCF_3]$ [90].

Азид FN_3 — один из самых взрывчатых и термически неустойчивых из известных ковалентных азидов. Он может быть получен взаимодействием HN_3 с F_2 и наиболее удобен в обращении в виде газа при пониженном давлении [91]. Параметры молекулы (по данным микроволновой спектроскопии): длины связей N–F 0,1444 нм, N_α–N_β 0,1253 нм, N_α–N_ω 0,1132 нм, углы FNN 103,8°, NNN 170,9° (ср. с HN_3, с. 405). Частица NF известна только в качестве лиганда в октаэдрическом комплексе $[ReF_5(NF)]$ [92]; комплекс был получен при обработке ReF_4N или ReF_3N с помощью XeF_2, рентгеноструктурный анализ обнаружил линейную группу Re–N–F (178°) с длиной связи N–F 0,126 нм.

Тетрафторид диазота N_2F_4, фтористый аналог гидразина, существует как в зигзагообразной (*транс-*) (C_{2h}), так и *гош*-конформациях (C_2) (с. 401). Он был открыт в 1957 г., сейчас его получают или путем частичного дефторирования NF_3 (см. выше), или путем реакции окисления NF_2H с помощью гипохлоритов щелочных металлов, которая протекает с количественными выходами:

$$(NH_2)_2CO(aq) \xrightarrow[выход\ 70\%]{F_2,\ N_2} NH_2CONF_2$$

$$\xrightarrow[выход\ 100\%]{конц.\ H_2SO_4} NF_2H \xrightarrow[выход\ 100\%]{NaOCl\ (pH\ 12)} {}^1/_2N_2F_4$$

N_2F_4 — бесцветный реакционноспособный газ (т. пл. = –164,5 °С, т. кип. = –73 °С, ΔG°_{298} = = +81,2 кДж · моль$^{-1}$), который действует как сильный фторирующий агент по отношению ко многим веществам, например:

$$SiN_4 + N_2F_4 \xrightarrow{25\,°C} SiF_4 + N_2 + 2H_2$$

$$10Li + N_2F_4 \xrightarrow{от\ -80\ до\ +250\,°C} 4LiF + 2Li_3N$$

$$S + N_2F_4 \xrightarrow{110-140\,°C} SF_4 + SF_5NF_2 + \ldots$$

С сильными акцепторами фторид-ионов, такими как AsF_5, он образует аддукты, которые можно отнести к солям, например $[N_2F_3]^+[AsF_6]^-$. Однако наиболее интересное его свойство — способность диссоциировать при комнатной и более высокой температуре с образованием свободного радикала NF_2. Так, когда N_2F_4 замораживается из теплого газа при относительно низком давлении, твердое вещество окрашено в темно-синий цвет, а при замораживании холодного газа при умеренном давлении образуется бесцветное твердое вещество. При 150 °С константа равновесия диссоциации $N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$ $K = 0{,}03$, а энтальпия диссоциации равна 83,2 кДж · моль$^{-1}$ [93]. Такая диссоциация, которая объясняет многое в химии N_2F_4 [94], напоминает поведение N_2O_4 (с. 424), но не имеет аналогий в химии N_2H_4:

$$N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$$

$$2NF_2 \xrightarrow{Cl_2,\ УФ} 2NClF_2$$

$$2NF_2 \xrightarrow{2NO} 2NF_2NO$$

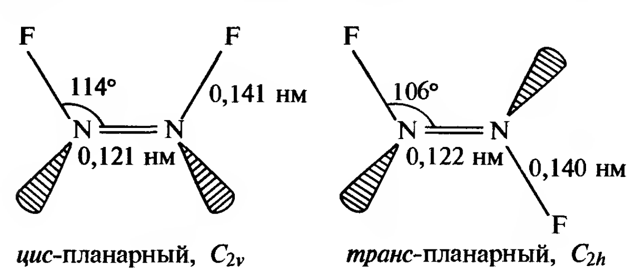
$$2NF_2 \xrightarrow{2PhSH,\ 50\,°C} 2NF_2H + PhSSPh$$

$$2NF_2 \xrightarrow{R_fCF=CF_2} R_fCF(NF_2)CF_2NF_2$$

Дифторид диазота N_2F_2 был впервые идентифицирован в 1952 г. как основной продукт термического разложения азида N_3F, он также получается с небольшим выходом при электролизе NH_4F/HF (с. 410) и в реакции NF_3 с Hg или NF_3 в медном реакторе (с. 411). Фторирование NaN_3 дает хорошие выходы при небольших загрузках, но лучший способ получения соединения состоит в следующей последовательности реакций:

$$KF + NF_2H \xrightarrow{-80\,°C} KF \cdot NF_2H \xrightarrow[\text{выход} \sim 100\%]{20\,°C} N_2F_2 + KHF_2$$

Все эти методы дают смеси *цис*- и *транс*-изомеров; они превращаются друг в друга при нагревании, но могут быть разделены низкотемпературным фракционированием. *транс*-Форма термодинамически менее устойчива, чем *цис*-форма, однако она может сохраняться в стеклянных сосудах, тогда как *цис*-форма реагирует полностью в течение двух недель с образованием SiF_4 и N_2O. *транс*-N_2F_2 может быть получен без примеси *цис*-формы взаимодействием N_2F_4 с $AlCl_3$ или MCl_2 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Sn) при низкой температуре; термическая изомеризация *транс*-N_2F_2 при 70–100 °C приводит к равновесной смеси, содержащей ~90% *цис*-N_2F_2 ($\Delta H_{изом}$ = 12,5 кДж · моль$^{-1}$). Чистый *цис*-N_2F_2 может быть получен по реакции селективного комплексообразования с AsF_5; только *цис*-форма реагирует при комнатной температуре с образованием $[N_2F]^+[AsF_6]^-$, и это соединение при обработке NaF/HF дает чистый *цис*-N_2F_2. Некоторые характерные свойства изомеров перечислены ниже.



цис-планарный, C_{2v} *транс*-планарный, C_{2h}

Изомер	т. пл., °C	т. кип., °C	$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	μ, Д
цис-N_2F_2	< −195	−105,7	69,5	0,18
транс-N_2F_2	−172	−111,4	82,0	0,00

Известны смешанные галогениды и гидрогалогениды азота, но они неустойчивы, их трудно выделить в чистом виде, и они представляют небольшой интерес. Примерами могут служить $NClF_2$, NCl_2F, $NBrF_2$, NF_2H, NCl_2H и $NClH_2$ [69]. Катион $NH_2F_2^+$ также был получен в виде солей с AsF_6^- и SbF_6^- [95].

Хорошо известное соединение NCl_3 представляет собой густую, летучую и крайне взрывчатую жидкость (т. пл. = −40 °C, т. кип. = +71 °C, *d* (20 °C) = = 1,65 г · см$^{-3}$, μ = 0,6 Д), по физическим свойствам сильно напоминающую CCl_4 (с. 284). Соединение намного менее опасно в виде разбавленного газа; действительно, оно используется в больших масштабах в промышленности для отбеливания и стерилизации муки; для этих целей его получают электролизом кислого раствора NH_4Cl при pH 4, образовавшийся газ для непосредственного использования удаляют из электролитической ячейки потоком воздуха. NCl_3 легко гидролизуется влагой и в щелочных растворах может применяться для получения ClO_2:

$$NCl_3 + 3H_2O \longrightarrow NH_3 + 3HOCl$$

(отбеливатель и т.д.)

$$NCl_3 + 3H_2O + 6NaClO_2 \longrightarrow 6ClO_2 + 3NaCl + 3NaOH + NH_3$$

$$2NCl_3 + 6NaClO_2 \longrightarrow 6ClO_2 + 6NaCl + N_2$$

Долгое время недоступный NBr_3 был получен в виде очень чувствительного к изменению температуры летучего твердого вещества глубокого красного цвета путем бромирования бис(триметилсилил)бромамина с помощью BrCl при низкой температуре:

$$(Me_3Si)_2NBr + 2BrCl \xrightarrow[-87\,°C]{\text{пентан}} NBr_3 + 2MeSiCl$$

NBr_3 мгновенно реагирует с NH_3 в растворе CH_2Cl_2 при −87 °C с образованием темно-фиолетового твердого вещества $NBrH_2$; в подобных условиях I_2 дает красно-коричневое твердое вещество NBr_2I. Лиганды NCl и NBr были описаны в комплексах пурпурного цвета $[ReF_5(NCl)]$ (т. пл. ≈ 80 °C, N–Cl 0,156 нм, угол Re–N–Cl 177°) и $[ReF_5(NBr)]$ (т. пл. ≈ 140 °C). Получение соединений аналогично синтезу $[ReF_5(NF)]$ (с. 411), при этом реагент XeF_2 заменяется на ClF_3 и BrF_3 соответственно [92]. Описаны также комплексы $[VCl_3(NX)]$ (X = Cl, Br, I) [96].

Чистый NI_3 не выделен, но с помощью немалых технических ухищрений был получен хорошо известный крайне чувствительный к ударам аддукт с NH_3 [97]. В отличие от летучего, растворимого молекулярного твердого вещества NCl_3, нелетучее, нерастворимое соединение $[NI_3 \cdot NH_3]_n$ имеет полимерную структуру, в которой тетраэдрические частицы NI_4 связаны вершинами в длинные цепи –N–I–N–I– (0,215 и 0,230 нм), образующие слои

благодаря I–I-взаимодействиям (0,336 нм) в направлении *c*; в дополнение к этому один атом I каждой частицы NI_4 тесно связан с NH_3 (0,253 нм), которые располагаются между слоями из тетраэдров. Структура напоминает цепочечные метасиликаты из связанных частиц SiO_4 в (с. 328). Еще одна интересная особенность — присутствие линейных или почти линейных групп N–I–N, что предполагает наличие трехцентровых четырех электронных связей (с. 67, 68), характерных для полигалогенидов и галогенидов ксенона (т. 2, с. 182–185, 241).

Азот образует два ряда оксогалогенидов: нитрозилгалогениды XNO и нитрилгалогениды XNO_2. Существуют также два нитрата $FONO_2$ (т. кип. –46 °С) и $ClONO_2$ (т. кип. 22,3 °С), но они не содержат связей N–X и могут рассматриваться как крайне реакционноспособные производные азотной кислоты, из которой их получают прямым галогенированием:

$$HNO_3 + F_2 \longrightarrow FONO_2 + HF$$

$$HNO_3 + ClF \longrightarrow ClONO_2 + HF$$

Нитрозилгалогениды — это реакционноспособные газы; их молекулы имеют уголковое строение. Их можно получить прямым галогенированием NO с помощью X_2, также используется фторирование NO с помощью AgF_2; наиболее удобный метод получения ClNO заключается в пропускании N_2O_4 над влажным KCl:

$$2NO + X_2 \longrightarrow 2XNO$$

$$NO + AgF_2 \longrightarrow FNO + AgF$$

$$N_2O_4 + KCl \longrightarrow ClNO + KNO_3$$

Некоторые физические свойства XNO представлены в табл. 11.5: FNO — бесцветный, ClNO — оранжево-желтый, BrNO — красный. Соединения, хотя в целом и менее реакционноспособные по сравнению с исходными галогенами, тем не менее являются крайне активными реагентами. Так, FNO фторирует многие металлы (nFNO + M → MF_n + nNO) и также взаимодействует со многими фторидами с образованием солеобразных аддуктов, таких как $NOAsF_6$, $NOVF_6$ и $NOBF_4$. ClNO проявляет аналогичные химические свойства и используется в качестве ионизирующего растворителя для получения комплексов типа $NOAlCl_4$, $NOFeCl_4$, $NOSbCl_6$ и $(NO)_2SnCl_6$ [98]. Водные растворы XNO — крайне активные растворители металлов (подобно царской водке, HNO_3/HCl), так как образующаяся на начальной стадии HNO_2 реагирует с образованием HNO_3:

Таблица 11.5. Некоторые физические свойства XNO [а]

Свойство	FNO	ClNO	BrNO
Т. пл., °С	−132,5	−59,6	−56
Т. кип., °С	−59,9	−6,4	~0
$\Delta H°_{обр}$ (298 K), кДж · моль$^{-1}$	−66,5	+51,7	+82,2
$\Delta G°_{обр}$ (298 K), кДж · моль$^{-1}$	−51,1	+66,0	+82,4
Угол X–N–O	110°	113°	117°
Расстояние N–O, нм	0,113	0,114	0,115
Расстояние N–X, нм	0,152	0,198	0,214
μ, Д	1,81	0,42	–

[а] BrNO обратимо диссоциирует на NO и Br, степень диссоциации равна ~7% при комнатной температуре и давлении 1 атм. Подобной обратимой диссоциации ClNO подвергается при повышенных температурах.

$$XNO + H_2O \longrightarrow HNO_2 + HX$$

$$3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Щелочные растворы содержат подобную смесь:

$$4XNO + 3H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2 + 2NO + 4HX$$

$$4XNO + 6NaOH \longrightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + 2NO + 4NaX + 3H_2O$$

Со спиртами, однако, реакция прекращается на стадии нитрита:

$$XNO + ROH \longrightarrow RONO + HX$$

Нитрилфторид и нитрилхлорид XNO_2, подобно своим нитрозильным аналогам, представляют собой реакционноспособные газы; их молекулы плоские, как и изоэлектронный нитрат-анион NO_3^-. Некоторые физические свойства XNO_2 представлены в табл. 11.6. FNO_2 получают по прямой реакции F_2 с NO_2 или $NaNO_2$ либо фторированием NO_2 с помощью CoF_3 при 300 °С. $ClNO_2$ нельзя получить прямым хлорированием NO_2; обычно его синтезируют с хорошим выходом взаимодействием

Таблица 11.6. Некоторые физические свойства XNO_2

Свойство	FNO_2	$ClNO_2$
Т. пл., °С	−166	−145
Т. кип., °С	−72,5	−15,9
$\Delta H°_{обр}$ (298 K), кДж · моль$^{-1}$	−80	+13
$\Delta G°_{обр}$ (298 K), кДж · моль$^{-1}$	−37,2	+54,4
Угол X–N–O	118°	115°
Расстояние N–O, нм	0,123	0,120
Расстояние N–X, нм	0,135	0,184
μ, Д	0,47	0,42

безводной азотной кислоты с хлорсульфоновой кислотой при 0 °С:

$$HNO_3 + ClSO_3H \longrightarrow ClNO_2 + H_2SO_4$$

Химические реакции XNO_2 часто похожи на реакции XNO; например, FNO_2 активно фторирует многие металлы и взаимодействует с фторидами неметаллов с образованием «солей» нитроила, таких как NO_2BF_4, NO_2PF_6 и т.д. Подобным образом $ClNO_2$ реагирует со многими хлоридами в жидком Cl_2 с образованием комплексов типа NO_2SbCl_6. Гидролиз дает водные растворы азотной и соляной кислот, тогда как аммонолиз в жидком аммиаке дает хлорамин и нитрит аммония:

$$ClNO_2 + H_2O \longrightarrow \{HOCl + HNO_2\} \longrightarrow HNO_3 + HCl$$

$$ClNO_2 + 2NH_3 \longrightarrow ClNH_2 + NH_4NO_2$$

11.3.6. Оксиды азота

Азот — единственный элемент, образующий по меньшей мере восемь молекулярных оксидов, три из которых парамагнитны; все оксиды термодинамически неустойчивы по отношению к разложению на N_2 и O_2. В дополнение к этому, есть данные о существовании крайне неустойчивого нитрилазида N_3NO_2, но он быстро разлагается при температуре ниже комнатной [99] и далее рассматриваться не будет. Три оксида (N_2O, NO и NO_2) были известны уже 200 лет назад и практически стали первыми выделенными и идентифицированными газообразными соединениями (Дж. Пристли и др. в 1770-х гг.). Нитрозилазид N_4O (с. 405) был получен самым последним, он был выделен в 1993 г. в виде бледно-желтого твердого вещества, колебательный спектр соединения при –110 °С согласуется с рассчитанной структурой (3) [84].

O, N, N, N, N; 0,120 нм; 0,148 нм; 0,127 нм; 0,115 нм; 110°; 107°; 174°

(3)

Физиологическое действие N_2O (веселящий газ, анестетик) и NO_2 (раздражающий, едкий дым) было известно с древнейших времен, а проблема защиты от «NO_x», выделяющихся из выхлопных труб автомобилей и являющихся компонентами фотохимического смога, хорошо знакома всем индустриальным странам [100, 101]. В настоящее время признана ключевая роль NO в передаче нервных сигналов в организме человека и животных, его биологически регулируемый синтез связан с функционированием сердечно-сосудистой и иммунной систем, а также имеет отношение к проблемам гипертонии, импотенции и др. [102]. Оксиды NO и NO_2 необходимы для промышленного производства азотной кислоты (с. 434) и азотных удобрений, а N_2O_4 широко используется в качестве окислителя в ракетном топливе для космических полетов (с. 402).

Оксиды азота сыграли важную роль в доказательстве закона кратных отношений Дальтона, который привел к появлению атомистической теории (1803–1808 гг.), но они все еще оставляют некоторые нерешенные вопросы в теории химической связи. Их формулы, молекулярные структуры и агрегатные состояния кратко изложены в табл. 11.7; каждое соединение обсуждается более подробно в следующих разделах.

Закись азота (монооксид диазота) N_2O

Закись азота можно получить осторожным термическим разложением расплава NH_4NO_3 при ~250 °С:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{\Delta} N_2O + 2H_2O$$

Хотя реакция в целом по стехиометрии соответствует дегидратации, на самом деле процесс более сложный и включает окислительно-восстановительную реакцию между N^{-III} и N^{V}. Процесс можно объяснить, исходя из диаграммы вольт-эквивалентов на рис. 11.9; из нее также становится ясно, почему одновременно образуются NO и N_2 как побочные продукты. Вероятно, механизм включает диссоциацию NH_4NO_3 на NH_3 и HNO_3 и последующий автопротолиз HNO_3 с образованием NO_2^+, который является ключевой промежуточной частицей:

$$NH_4NO_3 \rightleftharpoons NH_3 + HNO_3$$

$$2HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O + NO_3^-$$

$$NH_3 + NO_2^+ \longrightarrow \{H_3NNO_2\}^+ \longrightarrow NNO + H_3O^+ \text{ и т.д.}$$

В соответствии с этим механизмом ^{15}NNO может быть получен из $^{15}NH_4NO_3$, а $N^{15}NO$ — из $NH_4^{15}NO_3$. Другие методы получения (рис. 11.9)

Таблица 11.7. Оксиды азота (см. также структуру 3, с. 414)

Формула	Название	Строение	Описание
N_2O	Монооксид диазота (закись азота)	N—N—O Линейное (C_{∞})	Бесцветный газ (т. кип. −88,5 °C) (ср. с изоэлектронными CO_2, NO_2^+, N_3^-)
NO	Монооксид (моно)азота	N—O	Бесцветный парамагнитный газ (т. кип. −151,8 °C); в чистом виде в жидком и твердом состояниях также бесцветен
N_2O_3	Триоксид диазота	O(O)N—N(O) Плоское (C_s)	Голубое твердое вещество (т. пл. −100,7 °C), в газовой фазе обратимо диссоциирует на NO и NO_2
NO_2	Диоксид азота	O—N—O Изогнутое (C_{2v})	Коричневый парамагнитный газ, обратимо димеризуется в N_2O_4
N_2O_4	Тетраоксид диазота	O_2N—NO_2 Плоское (D_{2h})	Бесцветная жидкость (т. пл. −11,2 °C), обратимо диссоциирует в газовой фазе с образованием NO_2
N_2O_5	Пентаоксид диазота	$[NO_2]^+[NO_3]^-$ O_2N—O—NO_2 Плоское C_{2v} (~D_{2h})	Бесцветное ионное твердое вещество; при 32,4 °C возгоняется с образованием неустойчивого молекулярного газа (угол N—O—N ~180°)
NO_3	Триоксид азота	O—N(O)O Плоское (D_{3h})	Неустойчивый парамагнитный радикал

заключаются в восстановлении водных растворов азотной кислоты гидроксиламином или азидом водорода:

$$HNO_2 + NH_2OH \xrightarrow{aq} N_2O + 2H_2O$$

$$HNO_2 + HN_3 \xrightarrow{aq} N_2O + N_2 + H_2O$$

Используется также термическое разложение нитрамида H_2NNO_2 или азотноватистой кислоты $H_2N_2O_2$ (оба эти вещества имеют эмпирическую формулу $N_2O \cdot H_2O$). Механизмы этих и других реакций, в которых участвуют только простые неорганические соединения азота, обсуждаются в обзоре [103]. Однако, хотя N_2O может быть получен таким способом, он не считается ангидридом азотноватистой кислоты, так как $H_2N_2O_2$ не образуется при растворении N_2O в H_2O (подобным образом соотносятся CO и муравьиная кислота).

Закись азота представляет собой умеренно реакционноспособный газ, состоящий из линейных несимметричных молекул, что и следует ожидать для 16-электронной трехатомной частицы (с. 405). Симметричная структура N–O–N не образуется из-за соотношения энергий орбиталей. Некоторые физические свойства соединения представлены в табл. 11.8: видно, что расстояния N–N и N–O короткие, а вычисления [104] дают значения порядка связей 2,73 (N–N) и 1,61 (N–O). N_2O термодинамически неустойчив, при нагревании выше ~600 °C диссоциирует за счет расщепления более слабой связи ($N_2O \rightarrow N_2 + {}^1/_2O_2$). Однако реакция намного сложнее взаимодействия, выраженного одним уравнением, процесс включает «запрещенный» синглет-триплетный переход, в котором не сохраняется электронный спин [105]. Энергия активации этого процесса высокая (~250 кДж · моль$^{-1}$), и при комнатной температуре N_2O относительно инертен, например, он не реагирует с галогенами, щелочными металлами и даже озоном. При более высоких температурах реакционная способность заметно возрастает: взаимодействие с H_2 дает N_2 и H_2O; многие другие неметаллы (и некоторые металлы) реагируют с образованием оксидов, газ поддерживает горение.

Таблица 11.8. Некоторые физические свойства N_2O

Т. пл., °С	−90,86
Т. кип., °С	−88,48
$\Delta H^\circ_{обр}$ (298 К), кДж · моль$^{-1}$	82,0
$\Delta G^\circ_{обр}$ (298 К), кДж · моль$^{-1}$	104,2
μ, Д	0,166
Расстояние N–N, нм	0,1126
Расстояние N–O, нм	0,1186

Вероятно, наиболее важная реакция — взаимодействие с расплавами амидов щелочных металлов с образованием азидов; реакция с $NaNH_2$ служит промышленным способом получения NaN_3 и, следовательно, всех других азидов (с. 405):

$$NaNH_2(ж) + N_2O(г) \xrightarrow{200\,°C} NaN_3 + H_2O(г)$$

$$NaNH_2 + H_2O \longrightarrow NaOH + NH_3(г)$$

Следует также отметить, что N_2O (подобно N_2) может выступать в роли лиганда, вытесняя H_2O из аквакомплекса $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ [106]:

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + N_2O(aq) \longrightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+} + H_2O$$

Константа образования K равна 7,0 для N_2O и $3{,}3 \cdot 10^4$ для N_2.

Следует отметить, что несмотря на своеобразную и интересную химию N_2O, основное промышленное применение вещество нашло в качестве пропеллента и разрыхлителя для взбитого мороженого — это связано со способностью растворяться под давлением в растительных жирах вместе с нетоксичностью в малых концентрациях и отсутствием вкуса. Ранее вещество использовалось также как анестетик.

Оксид азота (монооксид азота) NO

Оксид азота — простейшая известная термически устойчивая молекула с нечетным числом электронов, поэтому его электронная структура и химические свойства широко изучались [107]. Оксид азота — промежуточное соединение в производстве азотной кислоты, в промышленности его получают каталитическим окислением аммиака (с. 434). В лаборатории вещество синтезируют из водных растворов мягким восстановлением подкисленных нитритов с помощью иодида или ферроцианида либо диспропорционированием азотной кислоты в присутствии разбавленной серной кислоты:

$$KNO_2 + KI + H_2SO_4 \xrightarrow{aq} NO + K_2SO_4 + H_2O + {}^1/_2I_2$$

$$KNO_2 + K_4[Fe(CN)_6] + 2MeCO_2H \longrightarrow NO + K_3[Fe(CN)_6] + H_2O + 2MeCO_2K$$

$$6NaNO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 4NO + 2HNO_3 + 2H_2O + 3Na_2SO_4$$

Сухой газ был получен прямым восстановлением твердой смеси нитрита и нитрата оксидом хрома(III) ($3KNO_2 + KNO_3 + Cr_2O_3 \rightarrow 4NO + 2K_2CrO_4$), но сейчас обычно газ берут из баллона.

Оксид азота — бесцветный мономерный парамагнитный газ с низкими температурами плавления и кипения (табл. 11.9). Он термодинамически неустойчив и разлагается на элементы при высоких температурах (1100–1200 °С), что препятствует прямому синтезу из N_2 и O_2. При высоких давлениях и умеренных температурах (~50 °С) быстро диспропорционирует:

$$3NO \longrightarrow N_2O + NO_2; \quad -\Delta H = 3 \cdot 51{,}8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad -\Delta G = 3 \cdot 34{,}7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Однако при поглощении газа цеолитом диспропорционирование идет другим путем:

$$4NO \longrightarrow N_2O + N_2O_3; \quad -\Delta H = 4 \cdot 48{,}8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad -\Delta G = 4 \cdot 25{,}7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Описание связывания в NO с точки зрения метода молекулярных орбиталей подобно описанию для N_2 или CO (т. 2, с. 267), но дополнительный электрон занимает одну из разрыхляющих π*-орбиталей. Это понижает порядок связи с 3 до ~2,5 и объясняет тот факт, что межатомное расстояние N–O (0,115 нм) среднее по величине между тройной связью в NO^+ (0,106 нм) и типичными двойными связями N–O (~0,120 нм). Присутствие допол-

Таблица 11.9. Некоторые физические свойства NO

Т. пл., °С	−163,6
Т. кип., °С	−151,8
$\Delta H^\circ_{обр}$ (298 К), кДж · моль$^{-1}$	90,2
$\Delta G^\circ_{обр}$ (298 К), кДж · моль$^{-1}$	86,6
μ, Д	0,15
Расстояние N–O, нм	0,115
Энергия ионизации, эВ	9,23
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$	890,6

нительного электрона обусловливает также очень низкую энергию ионизации молекулы (9,25 эВ; ср. с 15,6 эВ для N_2, 14,0 эВ для CO и 12,1 эВ для O_2). Низкая склонность к димеризации может быть связана как с пространственным распределением неспаренного электрона по всей молекуле, так и с тем фактом, что димеризация с образованием O=N–N=O оставляет неизменным суммарный порядок связи ($2 \times 2{,}5 = 5$). При переходе NO в жидкое состояние происходит частичная димеризация, причем *цис*-форма намного устойчивей, чем *транс*-форма. Чистая жидкость бесцветная, а не голубая, как иногда указывают в литературе: голубая окраска некоторых образцов обусловлена примесью интенсивно окрашенного N_2O_3 [108]. Чистый кристаллический оксид азота также бесцветный (а не голубой) [108], рентгенографические данные лучше всего соответствуют слабой ассоциации в димерные частицы. Наиболее вероятно, что димер имеет *цис*-структуру (C_{2v}) [109], а не прямоугольную (C_{2h}) структуру, которую одно время считали более предпочтительной [110], т.е.:

0,218 нм; N----N; 0,112 нм; 0,262 нм; O--------O — C_{2v} — а не — N----- O; 0,240 нм; 0,112 нм; 0,240 нм; O----- N — C_{2h}

В любом случае димер может иметь две возможные ориентации, и беспорядочное распределение между ними объясняет остаточную энтропию кристалла (6,3 Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$ для димера). Недавно был описан [111] асимметричный димер O=N–O–N=O (N—O, //O, \\N).

Он образуется в виде красных частиц при конденсации NO в присутствии полярных молекул, таких как HCl или SO_2, или кислот Льюиса, например BX_3, SiF_4, $SnCl_4$ или $TiCl_4$. Реакция NO с $[Pt(PPh_3)_3]$ или $[Pt(PPh_3)_4]$ дает $[Pt(NO)_2(PPh_3)_2]$, который, как было показано рентгеноструктурным анализом, представляет собой неустойчивый плоский *цис*-гипонитритный комплекс $[(PPh_3)_2\overline{Pt{-}ON{=}NO}]$ с расстояниями N=N 0,121 нм и N–O 0,132 и 0,139 нм [112].

Широко изучалось взаимодействие NO с атомами, свободными радикалами и другими парамагнитными частицами; хемолюминесцентные реакции с атомарными N и O важны для исследования атомарного N (с. 389). NO легко реагирует с молекулярным O_2 с образованием коричневого NO_2; этот газ — главный продукт в реакциях с образованием NO, если процесс проводится на воздухе. Окисление необычно тем, что протекает как реакция третьего порядка; действительно, это классический пример такого процесса (М. Боденштейн, 1918 г.). Реакция также необычна тем, что имеет отрицательный температурный коэффициент, т.е. скорость становится значительно меньше при высоких температурах. Например, скорость уменьшается в два раза при переходе от комнатной температуры к 200 °C. Это можно объяснить, если предположить, что механизм включает начальное равновесное образование нестабильного димера, который затем реагирует с кислородом:

$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2 \xrightarrow{O_2} 2NO_2$$

Уменьшение скорости связано с быстрым уменьшением равновесной концентрации N_2O_2 при увеличении температуры. Однако были также предложены альтернативные механизмы [107].

Оксид азота реагирует с галогенами, давая XNO (с. 413). Некоторые другие характерные реакции приведены ниже:

$$ClNO_2 + NO \longrightarrow ClNO + NO_2$$

(неизвестно, происходит ли перенос Cl или O)

$$NCl_3 + 2NO \longrightarrow ClNO + N_2O + Cl_2$$

(постадийно при –150 °C)

$$XeF_2 + 2NO \longrightarrow 2FNO + Xe$$

(протекает ступенчато, также с XeF_4)

$$I_2O_5 + 5NO \longrightarrow {}^5/_2N_2O_4 + I_2$$

(также образуется N_2O_5)

Реакции с сульфидами, полисульфидами, оксидами и оксокислотами серы сложные, продукты определяются в основном условиями реакций (см. также т. 2, с. 93 о голубых кристаллах в серной кислоте). Некоторые примеры:

$$SO_2 + 2NO \longrightarrow N_2O + SO_3$$

$$2SO_3 + NO \longrightarrow (SO_3)_2NO$$

$$2H_2SO_3 + 2NO \longrightarrow 2H_2SO_3NO \xrightarrow{-H_2SO_3} H_2SO_3(NO)_2 \longrightarrow N_2O + H_2SO_4$$

$$K_2SO_3(aq) + NO \xrightarrow{0\,^\circ C} K_2[ONSO_3] \xrightarrow{NO} K_2[ONSO_3]\text{–}NO$$

радикал-анион — белые кристаллы

В щелочных условиях доминируют реакции диспропорционирования. Так, образующийся сначала с Na_2O диоксонитрат(II) диспропорционирует на соответствующий нитрит(III) и диоксодинитрат(N–N)(I):

$$4Na_2O + 4N^{II}O \xrightarrow{100\,^\circ C} 4Na_2N^{II}O_2 \longrightarrow 2Na_2O + 2NaN^{III}O_2 + Na_2N^{I}_2O_2$$

В реакциях с гидроксидами щелочных металлов наряду с нитритом образуются как N_2O, так и N_2:

$$2MOH + 4N^{II}O \longrightarrow 2MN^{III}O_2 + N^{I}_2O + H_2O$$

$$4MOH + 6N^{II}O \longrightarrow 4MN^{III}O_2 + N^{(0)}_2 + 2H_2O$$

Комплексы оксида азота. NO легко взаимодействует со многими соединениями переходных металлов, давая нитрозильные комплексы; они также часто получаются в реакциях с участием других нитроксо-частиц. Классическими примерами могут служить комплекс «коричневого кольца» $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$, образующийся при качественном анализе на нитраты, красная и черная соли Руссена (т. 2, с. 423) и нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$. Эта область подробно рассмотрена в работах [113-115], поэтому мы приведем только наиболее яркие примеры. Препаративные пути получения таких соединений очень разнообразны (см. дополнение 11.6). Большинство нитрозильных комплексов интенсивно окрашены — насыщенные красные, коричневые, пурпурные или даже черные. Эти соединения интересны не только с точки зрения структуры и природы связывания; в настоящее время они привлекают внимание как потенциальные гомогенные катализаторы для разнообразных реакций [115]. (См. также с. 414 [102].)

Молекула NO демонстрирует широкое разнообразие координационной геометрии (линейная, изогнутая, двойной, тройной и четверной мостики — см. с. 423) и иногда координируется разными способами в одном комплексе. NO имеет на один электрон больше, чем CO, и часто ведет себя как трехэлектронный донор. Это хорошо иллюстрируется следующим рядом изоэлектронных соединений, в которых последовательное замещение CO на NO компенсируется соответствующим уменьшением атомного номера центрального атома металла (указаны т. пл. в °C):

$[Ni(CO)_4]$ −25 (бесцветный)	$[Co(CO)_3(NO)]$ −11 (красный)	$[Fe(CO)_2(NO)_2]$ +18,4 (насыщенно-красный)
$[Mn(CO)(NO)_3]$ +27 (темно-зеленый)	$[Cr(NO)_4]$ разлаг. при темпер. > $T_{комн.}$ (темно-красный)	

По той же причине три лиганда CO могут быть замещены двумя лигандами NO, т.е.:

$$[Co(CO)_3(NO)] \longrightarrow [Co(NO)_3]$$

$$[Fe(CO)_5] \longrightarrow [Fe(CO)_2(NO)_2]$$

$$[Mn(CO)_4(NO)] \longrightarrow [Mn(CO)(NO)_3]$$

$$[Cr(CO)_6] \longrightarrow [Cr(NO)_4]$$

В этих и аналогичных соединениях группа M–N–O линейна или почти линейна, связи M–N и N–O короткие, а моды инфракрасных валентных колебаний наблюдаются в диапазоне 1650–1900 $см^{-1}$. Связывание в таких соединениях иногда рассматривают как предварительный перенос одного электрона от NO к металлу с последующей координацией NO^+ к восстановленному металлическому центру в качестве «двухэлектронного σ-донора, двухэлектронного π-акцептора», аналогичного CO (т. 2, с. 267). Эта формальная схема, хотя и полезна для выявления сходства в координационном поведении NO^+, CO и CN^-, бесполезна для подсчета числа электронов; кроме того, она приводит к ошибочным представлениям о значительном разделении электронного заряда в этих ковалентных комплексах и необъяснимо низким степеням окисления для многих металлов, например Cr (–IV) в $[Cr(NO)_4]$, Mn(–III) в $[Mn(CO)(NO)_3]$, и т.д. Многие физические методы исследования (такие как рентгеноэлектронная спектроскопия, мёссбауэровская спектроскопия и др.) свидетельствуют о гораздо более равномерном распределении заряда, поэтому в настоящее время признано, что линейные комплексы NO лучше обсуждать в рамках метода молекулярных орбиталей, с точки зрения которого почти нейтральный NO отдает три электрона на связывание через орбитали π- и σ-симметрии [116]. Спектроскопия ЯМР ^{15}N служит мощным инструментом для различения и исследования линейных и изогнутых нитрозильных комплексов; в ряде случаев удается изучить их взаимопревращение [117].

Соединения, в которых группа [M–N–O] номинально линейная, часто имеют слегка изогнутую координационную геометрию, угол M–N–O в таких соединениях находится в диапазоне 165–180°. Однако известна другая группа соединений, в которых угол M–N–O близок к 120°. Первый пример — $[Co(NO)(S_2CNMe)_2]$ — появился в 1962 г. [118], хотя были проблемы с уточнением структуры; второй пример был обнаружен в 1968 г. [119], когда выяснилось, что катионный комплекс

Дополнение 11.6. Методы получения комплексов NO [114]

Координационную химию NO обычно сравнивают с координационной химией CO, однако карбонилы часто получают путем реакций с участием CO при высоких давлениях и температурах, а для нитрозилов эти методы не подходят из-за термодинамической нестабильности NO и его склонности к диспропорционированию или разложению при таких условиях (с. 416). Нитрозильные комплексы иногда получают посредством превращений уже существующих комплексов NO, например замещением лигандов, окислительным присоединением, восстановительным элиминированием или реакциями конденсации (восстановительными, термическими или фотолитическими). Типичные примеры:

$$[Mn(CO)_3(NO)(PPh_3)] + PPh_3 \longrightarrow [Mn(CO)_2(NO)(PPh_3)_2] + CO$$

$$2[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)Cl(NO)_2] \xrightarrow{BH_4^-} [\{Cr(\eta^2\text{-}C_5H_5)(NO)_2\}_2]$$

$$2[Mn(CO)_4(NO)] \xrightarrow{h\nu} [Mn_2(CO)_7(NO)_2]$$

$$[\{Mn(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)(NO)\}_2] \xrightarrow{h\nu} [Mn_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3(NO)_4]$$

Синтезы, которые увеличивают число координированных молекул NO, можно классифицировать более чем на дюжину типов, из которых только в первых трех используется свободный газ NO.

1. *Присоединение NO к координационно ненасыщенным комплексам*

$$[CoCl_2L_2] + NO \longrightarrow [CoCl_2L_2(NO)]$$

$$[Co(OPPh_3)_2X_2] + 2NO \longrightarrow [Co(NO)_2(OPPh_3)_2X_2]$$

2. *Замещение лигандов*

Очень часто в таких реакциях 2NO замещают 3CO; 1NO может заменить 2CO с одновременным образованием связи металл—металл, или 1NO может заменить CO + атом галогена:

$$[Co(CO)_3(NO)] + 2NO \longrightarrow [Co(NO)_3] + 3CO$$

$$[Fe(CO)_5] + 2NO \longrightarrow [Fe(CO)_2(NO)_2] + 3CO$$

$$[Cr(CO)_6] + 4NO \longrightarrow [Cr(NO)_4] + 6CO$$

$$[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2] + NO \longrightarrow {}^1/_2[\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(NO)\}_2] + 2CO$$

$$[Mn(CO)_5I] + 3NO \longrightarrow [Mn(CO)(NO)_3] + 4CO + \{I\}$$

$${}^1/_2[\{Mn(CO)_4I\}_2] + 3NO \longrightarrow [Mn(CO)(NO)_3] + 3CO + \{I\}$$

3. *Восстановительное нитрозилирование* (ср. с $MF_6 + NO \rightarrow NO^+MF_6^-$ для Mo, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Pt)

$$CoCl_2 + 3NO + B + ROH \longrightarrow {}^1/_2[\{CoCl(NO)_2\}_2] + BH^+ + RONO$$

где B — акцептор протона, например алкоксид или амин.

4. *Присоединение или замещение с участием NO^+*

Этот метод предполагает использование $NOBF_4$, $NOPF_6$ или $NO[HSO_4]$ в MeOH или MeCN, например:

$$[Rh(CNR)_4]^+ + NO^+ \longrightarrow [Rh(CNR)_4(NO)]^{2+}$$

$$[Ir(CO)ClL_2] + NO^+ \longrightarrow [Ir(CO)ClL_2(NO)]^+$$

$$[Ni(CO)_2L_2] + NO^+ \longrightarrow [Ir(CO)L_2(NO)]^+ + CO$$

$$[Cr(CO)_4(diphos) + 2NO^+ \xrightarrow{MeCN} [Cr(NO)_2(MeCN)_4]^{2+} + 4CO + diphos$$

5. *Окислительное присоединение XNO*

В реакцию могут вступать как координационно ненасыщенные, так и насыщенные комплексы, например:

$$[PtX_4]^{2-} + ClNO \longrightarrow [PtCl(NO)(X)_4]^{2-} \quad (X = Cl, CN, NO_2)$$

$$[Ni(PPh_3)_4] + ClNO \longrightarrow [Ni(Cl)(NO)(PPh_3)_2] + 2PPh_3$$

6. ***Реакция гидридных комплексов металлов с N-нитрозоамидами***, например N-метил-N-нитрозомочевиной:

$$[Mn(CO)_5H] + MeN(NO)CONH_2 \longrightarrow [Mn(CO)_4(NO)] + CO + MeNHCONH_2$$

7. ***Перемещение координированного NO*** (особенно из диметилглиоксиматных комплексов)

$$[Co(dmg)_2(NO)] + [MClL_n] \longrightarrow [CoCl(dmg)_2] + [M(NO)L_n]$$

$$[Ru(NO)_2(PPh_3)_2] + [RuCl_2(PPh_3)_3] \xrightarrow[\text{пыль}]{Zn} 2[RuCl(NO)(PPh_3)_2] + PPh_3$$

8. ***Использование NH_2OH в щелочном растворе*** (особенно для цианокомплексов)

Суммарным превращением можно считать замещение CN^- или (X^-) лигандом NO^-, и реакцию формально можно представить в виде

$$2NH_2OH \longrightarrow NH_3 + H_2O + \{NOH\} \longrightarrow NO^- + H^+ \text{ (удаляется основанием)}$$

Примеры:

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 2NH_2OH \xrightarrow{MOH} [Ni(CN)_3(NO)]^{2-} + NH_3 + 2H_2O + MCN$$

$$[Cr(CN)_6]^{3-} + 2NH_2OH \xrightarrow{MOH} [Cr(CN)_5(NO)]^{3-} + NH_3 + 2H_2O + MCN$$

9. ***Использование подкисленных растворов нитритов*** (т.е. $NO_2^- + 2H^+ \longrightarrow NO^+ + H_2O$), например:

$$K[Fe(CO)_3(NO)] + KNO_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow [Fe(CO)_2(NO)_2] + 2KHCO_3$$

$$Na[Fe(CO)_4H] + 2NaNO_2 + 3MeCO_2H \longrightarrow [Fe(CO)_2(NO)_2] + 2CO + 2H_2O + 3MeCO_2Na$$

10. ***Использование (подкисленных) нитритов*** RONO (т.е. $RONO + H^+ \rightleftharpoons NO^+ + ROH$), например:

$$[Fe(CO)_3(PPh_3)_2] + RONO + H^+ \longrightarrow [Fe(CO)_2(NO)(PPh_3)_2]^+ + CO + ROH$$

В апротонных растворителях, таких как бензол, реакция идет другим путем:

$$[\{Mn(CO)_4(PPh_3)\}_2] \xrightarrow{RONO} 2[Mn(CO)_3(NO)(PPh_3)] + 2CO$$

11. ***Использование концентрированной азотной кислоты*** (т.е. $2HNO_3 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^- + H_2O$):

Некоторые из этих реакций приводят по существу к окислительному присоединению $NO^+NO_3^-$ к координационно ненасыщенным атомам металла, тогда как в других реакциях происходит замещение лигандов катионом NO^+, это наиболее предпочтительный метод получения «нитропруссида», т.е. нитрозилпентацианоферрата(II):

$$[Pt(en)_2]^{2+} \xrightarrow{HNO_3} [Pt(en)_2(NO)(NO_3)]^{2+}$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \xrightarrow{HNO_3} [Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$$

12. ***Отрыв оксид-иона от координированного NO_2***, т.е.

$$[ML_x(NO)_2]^{n+} + H^+ \longrightarrow [ML_x(NO)]^{(n+2)+} + OH^-$$

например,

$$\textit{цис}\text{-}[Ru(bipy)_2(NO_2)X] \underset{2OH^-}{\overset{2H^+}{\rightleftharpoons}} \textit{цис}\text{-}[Ru(bipy)_2(NO)X]^{2+} + H_2O$$

$$[Fe(CN)_5(NO_2)]^{4-} \xrightarrow{2H^+} [Fe(CN)_5(NO)]^{2-} + H_2O$$

13. ***Отрыв атома кислорода***

$$[Fe(CO)_5] + KNO_2 \longrightarrow K[Fe(CO)_3(NO)] + CO + CO_2$$

Разработано множество вариаций перечисленных синтетических методов, и эта область все еще активно развивается. Реакции NO, координированного с переходными металлами, подробно рассмотрены в обзоре [114].

Таблица 11.10. Некоторые примеры линейной и изогнутой координации монооксида азота

Соединение	Угол M–N–O, град.	ν (N–O), $см^{-1}$
Линейная		
$[Co(en)_3][Cr(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$	176	1630
$[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)Cl(NO)_2]$	171, 166	1823, 1715
$K_3[Mn(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$	174	1700
$[Mn(CO)_2(NO)(PPh_3)_2]$	178	1661
$[Fe(NO)(mnt)_2]^-$	180	1867
$[Fe(NO)(mnt)_2]^{2-}$	165	1645
$[Fe(NO)(S_2CNMe_2)_2]$	170	1690
$Na_2[Fe(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$	178	1935
$[Co(diars)(NO)]^{2+}$	179	1852
$[Co(Cl)_2(NO)(PMePh_2)_2]$	165	1735, 1630
$Na_2[Ru(NO)(NO_2)_4(OH)] \cdot 2H_2O$	180	1893
$[RuH(NO)(PPh_3)_3]$	176	1645
$[Ru(diphos)_2(NO)]^+$	174	1673
$[Os(CO)_2(NO)(PPh_3)_2]^+$	177	1750
$[IrH(NO)(PPh_3)_3]^+$	175	1715
Изогнутая		
$[CoCl(en)_2(NO)]ClO_4$	124	1611
$[Co(NH_3)_5NO]^{2+}$	119	1610
$[Co(NO)(S_2CNMe_2)_2]$ [a]	~135	1626
$[Rh(Cl)_2(NO)(PPh_3)_2]$	125	1620
$[Ir(Cl)_2(NO)(PPh_3)_2]$	123	1560
$[Ir(CO)Cl(NO)(PPh_3)_2]BF_4$	124	1680
$[Ir(CO)I(NO)(PPh_3)_2]BF_4 \cdot C_6H_6$	124	1720
$[Ir(CH_3)I(NO)(PPh_3)_2]$	120	1525
Смешанная		
$[RuCl(NO)_2(OH)(PPh_3)_2]^+$	178, 138	1845, 1687
$[Os(NO)_2(OH)(PPh_3)_2]^+$	~180, 127	1842, 1632
$[Ir(\eta^3\text{-}C_3H_5)(NO)(PPh_3)_2]^+$ (см. текст)	~180, 129	1763, 1631

mnt = малеонитрилдитиолат, diars = 1,2-бис(диметиларсино)бензол, diphos = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$.
[a] Величину невозможно точно измерить из-за двойникования кристаллов (см. [118]).

$[Ir(CO)Cl(NO)(PPh_3)_2]^+$ имеет валентный угол 124° (рис. 11.10). С тех пор значения угла в интервале 120–140° были найдены и в некоторых других соединениях (табл. 11.10). Похожий комплекс $[RuCl(NO)_2(PPh_3)_2]^+$, в котором лиганд CO замещен второй молекулой NO, интересен тем, что включает как линейную, так и изогнутую группы {M–NO}. Как видно на рис. 11.10, при нелинейной координации расстояния Ru–N и N–O увеличиваются. Это согласуется с ослаблением данных связей, и показательно, что мода валентных колебаний N–O в таких соединениях наблюдается при меньших значениях волновых чисел (1525–1690 $см^{-1}$), чем для линейно координированного NO (1650–1900 $см^{-1}$). В таких системах нейтральный NO можно считать одноэлектронным донором, как в аналогичных нитрозилгалогенидах XNO (с. 413); нет необходимости рассматривать лиганд как двухэлектронный донор NO^-. Смысл заключается в том, что другая пара электронов NO располагается на несвязывающей орбитали азота (который, таким образом, приблизительно описывается, как sp^2-гибридизованный), а не передается металлу как при линейной координации трехэлектронного донора (рис. 11.11). В соответствии с этим нелинейная координация наблюдается с переходными элементами правой части *d*-блока, у которых низкие по энергии орбитали уже заполнены, тогда как линейная координация встречается с переходными элементами начала *d*-блока, которые легко принимают большее число электронов от лиганда. Однако энергетика часто очень тонко сбалансирована, и необходимо учитывать также другие факторы. В качестве примера можно привести два

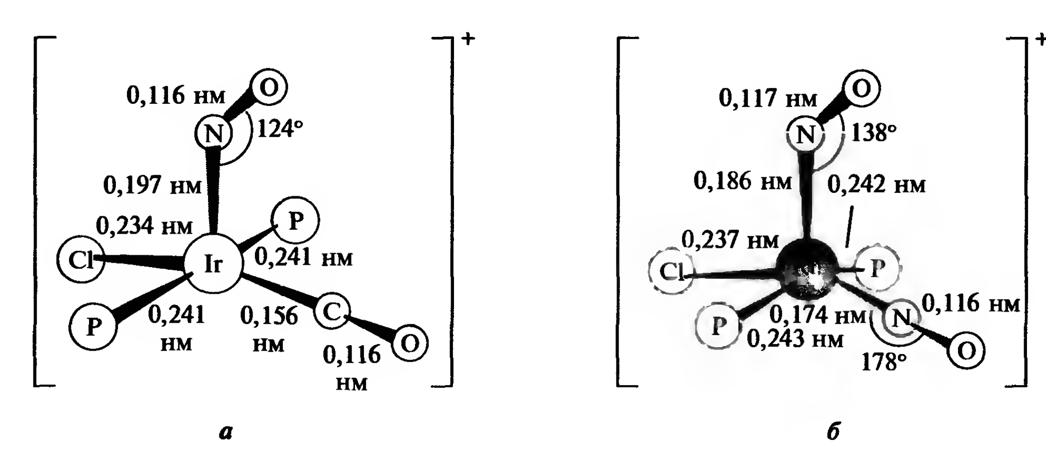


Рис. 11.10. Комплексы с изогнутой координацией NO-групп: *а* — $[Ir(CO)Cl(NO)(PPh_3)_2]^+$; *б* — $[RuCl(NO)_2(PPh_3)_2]^+$. Последний комплекс содержит также линейно координированную NO-группу. На рисунках показано только координационное окружение металла (фенильные группы для простоты опущены)

«изоэлектронных» комплекса, показанных на рис. 11.12: $[Co(diars)_2(NO)]^{2+}$ имеет линейный NO в экваториальной позиции в тригонально-бипирамидальном окружении атома кобальта, тогда как в $[IrCl_2(NO)(PPh_3)_2]$ лиганд NO демонстрирует изогнутую координацию в апикальной позиции по

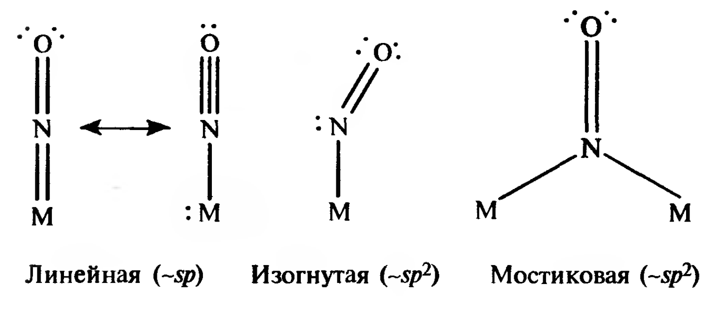


Рис. 11.11. Схематическое представление связывания в NO-комплексах. Следует отметить, что изогнутая координация сдвигает электронную пару от металла к атому N, таким образом создавая вакантное координационное место, это может быть существенным фактором в каталитической активности подобных комплексов [115, 121]

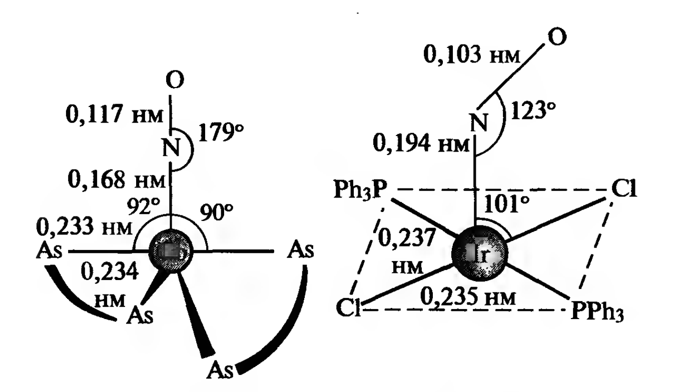


Рис. 11.12. Сравнение координационного окружения атомов металлов в $[Co(diars)_2(NO)]^{2+}$ и $[IrCl_2(NO)(PPh_3)_2]$; diars = 1,2-бис(диметиларсино)бензол

отношению к плоско-квадратному расположению остальных лигандов, хотя Co и Ir находятся в одной группе периодической системы. Напротив, катионный комплекс $[Ir(\eta^3\text{-}C_3H_5)(NO)(PPh_3)_2]^+$ легко достигает равновесия (в CH_2Cl_2 или MeCN) между линейной и изогнутой формами координации, и с соответствующим противоионом можно закристаллизовать изомер с линейным NO (светло-коричневый) или изогнутым NO (красно-коричневый) [120]. Еще несколько примеров двух координационных геометрий приведены в табл. 11.10.

Как и CO, оксид азота может также выступать в качестве мостикового лиганда между двумя или тремя атомами металла. Примерами служат комплексы Cr и Mn на рис. 11.13. В $[\{Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)(NO)(\mu_2\text{-}NO)\}_2]$ линейный концевой NO имеет полосу поглощения в инфракрасном спектре при 1672 $см^{-1}$, тогда как для мостикового NO частота колебаний уменьшается до 1505 $см^{-1}$. В обоих случаях NO можно считать трехэлектронным донором, существует также связь Cr–Cr, завершающая таким образом 18-электронную конфигурацию вокруг каждого атома Cr. В $[Mn_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3(\mu_2\text{-}NO)_3(\mu_3\text{-}NO)]$ три атома Mn формируют равнобедренный треугольник, на каждой стороне которого располагается мостиковая группа NO (ν 1543, 1481 $см^{-1}$); четвертая молекула NO перпендикулярна к плоскости MN_3 и связывает все три атома Mn, образуя тригональную пирамиду: валентные колебания NO сдвигаются в сторону еще более низких волновых чисел (1328 $см^{-1}$). Каждый атом металла окружен 18 валентными электронами, если образует связи Mn–Mn с двумя соседними атомами металла и каждая NO-группа является трехэлектронным донором.

Необычное четверное мостиковое связывание для NO было обнаружено в фиолетовом кластерном анионе $[\{Re_3(\mu\text{-}H)_3(CO)_{10}\}_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}NO)]^-$ (см.

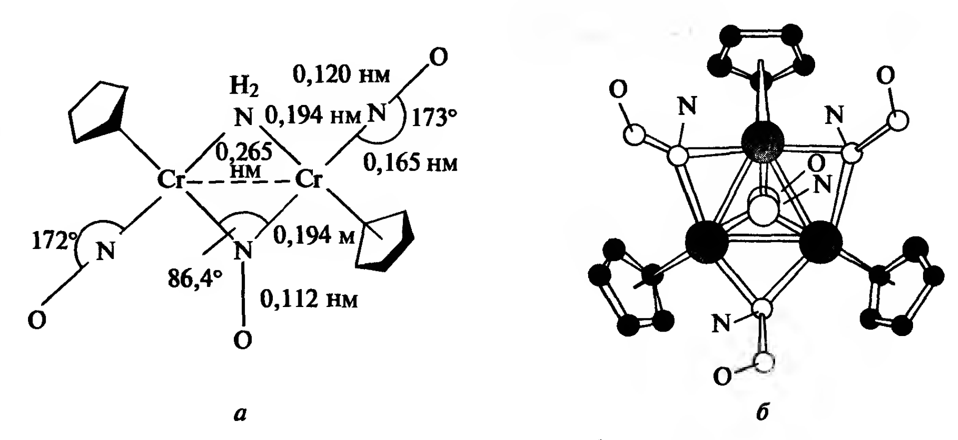


Рис. 11.13. Строение полиядерных нитрозильных комплексов: *а* — $[\{Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)(NO)\}_2(\mu\text{-}NH_2)(\mu_2\text{-}NO)]$ с линейной координацией концевой группы NO и двойным мостиком NO; *б* — $[Mn_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3(\mu_2\text{-}NO)_3(\mu_3\text{-}NO)]$ с двойными и тройным мостиками NO; молекула имеет симметрию C_{3v} и среднее расстояние Mn–Mn 0,250 нм (в интервале 0,247–0,257 нм)

рис. 11.14, *а*) [122]. Комплекс был выделен в виде соли с $[NEt_4]^+$ после образования посредством реакции $NOBF_4$ с трехъядерным гидридо-анионом $[Re_3(\mu\text{-}H)_4(CO)_{10}]^-$. Достаточно большое расстояние N–O (0,132–0,135 нм) согласуется с формулой NO^-. Еще один новый комплекс — $[Os(CO)Cl_2 \cdot (HNO)(PPh_3)_2]$ (рис. 11.14, *б*), который образуется в прямой реакции HCl с $[Os(CO)(NO)(PPh_3)_2]$ [123]. Это первый комплекс с лигандом HNO, который в виде свободной молекулы термически неустойчив. Лиганд N-координирован, находится в одной плоскости с $[Os(CO)Cl_2]$ и имеет следующие геометрические параметры: H–N 0,094 нм и N–O 0,119 нм, угол HNO 99°.

В отличие от многочисленных комплексов NO, которые были получены и исследованы, комплексы тионитрозильного лиганда (NS) в сущности неизвестны, как и свободный лиганд. Первый такой комплекс $[Mo(NS)(S_2CNMe_2)_3]$ был получен в виде красно-оранжевых устойчивых на воздухе кристаллов обработкой $[MoN(S_2CNMe_2)_3]$ серой

Рис. 11.14. Четверной мостик NO в анионе $[\{Re_3(\mu\text{-}H)_3 \cdot (CO)_{10}\}_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}NO)]^-$(*а*). Нейтральный комплекс $[Os(CO)Cl_2 \cdot (HNO)(PPh_3)_2]$ (*б*)

в среде MeCN при нагревании с обратным холодильником; как было показано позже, угол MNS равен 172,1° [124]. Позже взаимодействием $Na[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3]$ с $S_3N_3Cl_3$ был получен $[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(NS)]$, в котором группа NS также имеет линейную координацию с углом Cr–N–S 176,8° [125]. (См. также т. 2, с. 72–93, где рассматриваются другие соединения серы с азотом.)

Триоксид диазота N_2O_3

Чистый N_2O_3 может быть получен только при низких температурах, потому что выше точки плавления (–100,1 °C) он диссоциирует все в большей степени в соответствии с равновесием

$$\underset{\text{синий}}{N_2O_3} \rightleftharpoons \underset{\text{бесцветный}}{NO} + \underset{\text{коричневый}}{NO_2};$$

$$\underset{\text{коричневый}}{2NO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{бесцветный}}{N_2O_4}$$

Твердое вещество — бледно-голубое; жидкость — синего цвета при низких температурах, но цвет ослабевает и становится зеленоватым из-за присутствия NO_2 при высоких температурах. Диссоциация также ограничивает точность определения физических свойств соединения. При 25 °C равновесие диссоциации в газовой фазе характеризуется следующими термодинамическими параметрами:

$$N_2O_3(г) \rightleftharpoons NO(г) + NO_2(г);$$

$$\Delta H = 40{,}5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Delta G = -1{,}59 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Следовательно, $\Delta S = 139$ Дж·K^{-1}·$моль^{-1}$, а константа равновесия K(25 °C) = 1,91. Молекулы N_2O_3 плоские с симметрией C_s.

Структурные данные приведены на схеме; они были получены из микроволнового спектра газа при низких температурах. Примечательна длинная (слабая) связь N–N (ср. с 0,145 нм для гидразина, с. 401). Этим N_2O_3 напоминает N_2O_4 (с. 425).

Лучший способ получения N_2O_3 — конденсация эквимолярных количеств NO и NO_2 при –20 °C или добавление достаточного количества O_2 к NO, чтобы получить NO_2 *in situ:*

$$2NO + N_2O_4 \xrightarrow{\text{охлаждение}} 2N_2O_3$$

$$4NO + O_2 \longrightarrow 2N_2O_3$$

Альтернативные методы получения включают восстановление азотной кислоты (1 : 1) с помощью As_2O_3 при 70 °C или восстановление дымящей HNO_3 диоксидом серы с последующим гидролизом:

$$2HNO_3 + 2H_2O + As_2O_3 \longrightarrow N_2O_3 + 2H_3AsO_4$$

$$2HNO_3 + 2SO_2 \longrightarrow 2NOHSO_4 \xrightarrow{H_2O} N_2O_3 + 2H_2SO_4$$

Однако эти методы на выходе не дают абсолютно безводный продукт, а дегидратация может оказаться затруднительной.

Изучение химических свойств N_2O_3 осложняется его диссоциацией на NO и NO_2, которые сами по себе весьма реакционноспособные соединения. С водой N_2O_3 реагирует как ангидрид азотистой кислоты, а в щелочной среде количественно превращается в нитрит:

$$N_2O_3 + H_2O \xrightarrow{aq} 2HNO_2$$

$$N_2O_3 + 2OH^- \longrightarrow 2NO_2^- + H_2O$$

Реакция с концентрированными кислотами представляет препаративный путь получения нитрозильных солей, таких как $NO[HSO_4]$, $NO[HSeO_4]$, $NO[ClO_4]$ и $NO[BF_4]$, например:

$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2NO^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

Диоксид азота NO_2 и тетраоксид диазота N_2O_4

Быстро устанавливающееся равновесие $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ делает невозможным изучение чистых индивидуальных соединений в интервале температур от –10 °C до +140 °C, хотя *молекулярные* свойства каждого соединения в равновесной смеси часто можно определить. При всех температурах ниже температуры замерзания (–11,2 °C) твердое вещество состоит полностью из молекул N_2O_4, а жидкость при этой температуре содержит 0,01% NO_2. При температуре кипения (21,5 °C) жидкость содержит 0,1% NO_2, но газ более активно диссоциирует и содержит 15,9% NO_2 при этой температуре и 99% NO_2 при 135 °C. Увеличение степени диссоциации легко проследить по усилению коричневого цвета благодаря присутствию NO_2 и увеличению парамагнетизма; термодинамические данные для диссоциации N_2O_4(г) при 25 °C таковы:

$$\Delta H^\circ = 57{,}20\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = 4{,}77\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 175{,}7\ \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Неспаренный электрон в NO_2 в большей степени локализован на атоме N, чем в молекуле NO, и этим можно объяснить легкую димеризацию. NO_2 также легко ионизируется, или теряя электрон и давая нитроил-катион NO_2^+ (изоэлектронный с CO_2), или приобретая электрон и превращаясь в нитрит-ион NO_2^- (изоэлектронен с O_3). Эти переходы сопровождаются сильными изменениями валентного угла и увеличением расстояния N–O, так как число валентных электронов возрастает от 16 до 18 (см. схему на с. 425).

Строение молекулы N_2O_4 в газовой фазе плоское (D_{2h}), примечательна длинная связь N–N, эти особенности сохраняются и в моноклинной кристаллической форме вблизи температуры плавления, и в более устойчивой низкотемпературной кубической форме. Данные для моноклинной формы представлены на схеме (с. 425)[2)] вместе с данными для изоэлектронных соединений B_2F_4 и оксалат-иона $C_2O_4^{2-}$. Закономерности в изменении валентных углов и длин терминальных связей

[2)] Величины для газовой фазы подобны, но в кубической кристаллической форме происходит значительное сжатие (см. в круглых скобках): N–N 0,175 нм (0,164 нм), N–O 0,118 нм (0,117 нм), угол O–N–O 133,7° (126°). Кроме того, изучение инфракрасных спектров N_2O_4, изолированного в низкотемпературной матрице при температуре жидкого азота (–196 °C), показало неплоскую молекулу $O_2N{-}NO_2$ в твист-конформации, а подобные эксперименты при температуре жидкого гелия (–269 °C) показали присутствие неустойчивой частицы $ONONO_2$ с мостиковым атомом кислорода.

$[O\text{—}N\text{—}O]^+$ 0,115 нм, 180°

O—C—O 0,1163 нм, 180°

16e

N 0,1197 нм, O 134,3° O

17e

$[ONO]^-$ N 0,1236 нм, 115,4°

N 0,1278 нм, O 116,8° O

18e

B_2F_4: 0,167 нм (B—B), 0,132 нм (B—F), 120°

$[C_2O_4]^{2-}$: 0,157 нм (C—C), 0,125 нм (C—O), 126°

N_2O_4: 0,175 нм (N—N), 0,121 нм (N—O), 135°

ясны, но длинная центральная связь в N_2O_4 отличается от связи между центральными атомами в двух других частицах, где расстояние B–B (с. 147) и расстояние C–C (с. 276) имеют обычные значения. Однако связь B–B в B_2Cl_4 также длинная (0,175 нм).

В дополнение к обычной гомолитической диссоциации N_2O_4 на $2NO_2$ молекула иногда подвергается гетеролитическому расщеплению: в среде с высокой диэлектрической проницаемостью соединение часто реагирует так, как будто диссоциирует согласно равновесию $N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$ (см. с. 426). На основании этого факта предполагалось присутствие в жидком N_2O_4 частиц с мостиковыми атомами кислорода, таких как $ONONO_2$ или даже ON(O)(O)NO (цикл ON–O–NO–O), но нет никаких доказательств существования таких частиц в растворах и нет необходимости в их привлечении, так как подобные реакции также протекают и для оксалат-иона:

Так,

$$N_2O_4 \longrightarrow NO^+ + NO_3^- \xrightarrow{2H^+} NO^+ + H_2NO_3^+ \xrightarrow{H^+} NO^+ + NO_2^+ + H_3O^+$$

Сравните

$$C_2O_4^{2-} \longrightarrow CO + CO_3^{2-} \xrightarrow{2H^+} CO + H_2CO_3 \xrightarrow{H^+} CO + CO_2 + H_3O^+$$

Чистый N_2O_4 незначительно диссоциирует на ионы, и электропроводность жидкости чрезвычайно низкая ($1{,}3 \cdot 10^{-13}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ при 0 °С). Физические свойства N_2O_4 представлены в табл. 11.11.

Лучший способ получения N_2O_4 — термическое разложение абсолютно сухого $Pb(NO_3)_2$ с последующей конденсацией выделяющихся газов и фракционной дистилляцией:

$$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{\sim 400\,°C} 4NO_2 + 2PbO + O_2$$

Другие методы (более сложные или дорогостоящие) включают реакцию азотной кислоты с SO_2 или P_4O_{10} и реакцию нитрозилхлорида с $AgNO_3$:

$$2HNO_3 + SO_2 \longrightarrow N_2O_4 + H_2SO_4$$

$$4HNO_3 + P_4O_{10} \longrightarrow 2N_2O_4 + O_2 + 4HPO_3$$

$$NOCl + AgNO_3 \longrightarrow N_2O_4 + AgCl$$

Соединение также образуется при взаимодействии NO с кислородом:

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \underset{\text{нагревание}}{\overset{\text{охлаждение}}{\rightleftharpoons}} N_2O_4$$

Эти равновесия ограничивают температурный интервал, в котором могут быть изучены N_2O_4 и NO_2, так как диссоциация N_2O_4 на NO_2 значительна при

Таблица 11.11. Некоторые физические свойства N_2O_4

Т. пл., °С	−11,2
Т. кип., °С	+21,15
$\Delta H°_{обр}$ (298 K), кДж · моль$^{-1}$	9,16
$\Delta G°_{обр}$ (298 K), кДж · моль$^{-1}$	97,83
$S°$ (298 K), Дж · К$^{-1}$ · моль$^{-1}$	304,2
Плотность (−195 °С), г · см$^{-3}$	1,979 (тв)
Плотность (0 °С), г · см$^{-3}$	1,4927 (ж)
η (0 °С), пуаз	0,527
κ (0 °С), Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	$1{,}3 \cdot 10^{-13}$
Диэлектрическая проницаемость ε	2,42

температуре выше комнатной и практически полная при 140 °C, тогда как разложение NO_2 на NO и O_2 становится заметным только выше 150 °C и завершается при температуре около 600 °C.

С водой N_2O_4/NO_2 образуют азотную кислоту (с. 434), поэтому влажные газы высоко коррозионные:

$$N_2O_4 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2;$$

$$3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Окислительное действие NO_2 иллюстрируется следующими примерами:

$$NO_2 + 2HCl \longrightarrow NOCl + H_2O + {}^1/_2Cl_2$$

$$NO_2 + 2HX \xrightarrow{\text{нагревание}} NO + H_2O + X_2 \quad (X = Cl, Br)$$

$$2NO_2 + F_2 \longrightarrow 2FNO_2$$

$$NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$$

N_2O_4 широко изучался как неводный растворитель [126], соединение крайне полезно для приготовления безводных нитратов металлов и нитратных комплексов (с. 436). Бóльшая часть химических реакций может быть объяснена с точки зрения равновесия автоионизации, похожего на равновесие для жидкого аммиака (с. 398):

$$\underset{\text{растворитель}}{N_2O_4} \rightleftharpoons \underset{\text{сольво-кислота}}{NO^+} + \underset{\text{сольво-основание}}{NO_3^-}$$

Как было сказано выше, нет физических доказательств существования такого равновесия в чистом N_2O_4, но электропроводность значительно увеличивается, когда жидкость смешивается с растворителем с высокой диэлектрической проницаемостью, например нитрометаном ($\varepsilon \approx 37$), или с донорным растворителем (D) типа $MeCO_2Et$, Et_2O, Me_2SO или Et_2NNO (диэтилнитрозамин):

$$N_2O_4 + nD \rightleftharpoons \{D_n \cdot N_2O_4\}$$
$$\rightleftharpoons [D_nNO]^+ + NO_3^-$$

Типичные реакции с участием растворителя представлены ниже вместе с аналогичными реакциями, протекающими в жидком аммиаке:

Реакция «нейтрализации»

$$NOCl + AgNO_3 \xrightarrow{N_2O_4} AgCl + N_2O_4$$

$$NH_4Cl + NaNH_2 \xrightarrow{NH_3} NaCl + 2NH_3$$

«Кислотность»

$$2NOCl + Sn \xrightarrow{N_2O_4} SnCl_2 + 2NO$$

$$2NH_4Cl + Sn \xrightarrow{NH_3} SnCl_2 + 2NH_3 + H_2$$

«Основность/амфотерность»

$$2[EtNH_3][NO_3] + 2N_2O_4 + Zn \xrightarrow{N_2O_4} [EtNH_3]_2[Zn(NO_3)_4] + 2NO$$

$$2NaNH_2 + 2NH_3 + Zn \xrightarrow{NH_3} Na_2[Zn(NH_2)_4] + H_2$$

Реакция «сольволиза»

$$CaO + 2N_2O_4 \xrightarrow{N_2O_4} Ca(NO_3)_2 + N_2O_3$$

$$Na_2O + NH_3 \xrightarrow{NH_3} NaNH_2 + NaOH$$

Аналогично:

$$ZnCl_2 + N_2O_4 \xrightarrow{N_2O_4} Zn(NO_3)_2 + 2NOCl$$

Такие реакции обеспечивают отличный путь получения безводных нитратов металлов, особенно когда используются бромиды и иодиды металлов, поскольку тогда нитрозилгалогениды разлагаются, и это предотвращает возможное образование нитрозильных соединений, например:

$$TiI_4 + 4N_2O_4 \rightleftharpoons Ti(NO_3)_4 + 4NO + 2I_2$$

Многие карбонилы реагируют подобным образом, например:

$$[Mn_2(CO)_{10}] + N_2O_4 \longrightarrow [Mn(CO)_5(NO_3)] + [Mn(CO)_x(NO)_y]$$

$$[Fe(CO)_5] + 4N_2O_4 \longrightarrow [Fe(NO_3)_3 \cdot N_2O_4] + 5CO + 3NO$$

В таких часто реакциях образуются сольваты, например:

$$Cu + 3N_2O_4 \xrightarrow{MeNO_2} [Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4] + 2NO$$

Некоторые из них могут содержать недиссоциированные молекулы N_2O_4, но структурные исследования выявили, что часто такие «сольваты» в действительности оказываются солями нитрозила и анионных нитрато-комплексов. Например, было показано [127], что $[Sc(NO_3)_3 \cdot 2N_2O_4]$ в действительности представляет собой $[NO]_2^+[Sc(NO_3)_5]^{2-}$. Подобно этому рентгеноструктурные исследования выявили [128], что $[Fe(NO_3)_3 \cdot 1{,}5N_2O_4]$ — это комплекс $[NO]_3^+[Fe(NO_3)_4]_2^-[NO_3]^-$, в котором существует достаточно тесное сближение трех групп NO^+ с «некоординированным» нитрат-ионом с образованием структурной единицы со стехиометрией $[N_4O_6]^{2+}$ (см. также с. 439).

В отличие от большого числа реакций, в которых N_2O_4 ведет себя как $NO^+NO_3^-$, нет никаких данных о реакциях, основанных на альтернативной гетеролитической диссоциации $NO_2^+NO_2^-$ [129]. Заявления [129а] об идентификации аддуктов BF_3 типа $[NO_2]^+[ONOBF_3]^-$ оказались ошибочны, преобладающими продуктами реакции BF_3 с N_2O_4 (а также с N_2O_3 и N_2O_5) на самом деле были $NO^+BF_4^-$ и $NO_2^+BF_4^-$ [129б]. Последнее соединение было введено ранее (1956 г.) Дж. Ола как мощный устойчивый нитрующий агент в органической химии [130], с тех пор он широко использовался.

N_2O_4 также широко использовался как окислитель для основанного на гидразине топлива в космических устройствах. Например, опускающиеся на Луну управляемые человеком модули «Аполлон» (1969–1972 гг.) использовали 5 т жидкого N_2O_4 во время посадки на поверхность Луны и 1,5 т во время обратного подъема. Топливо представляло собой смесь $MeNHNH_2$ и Me_2NNH_2 в соотношении 1 : 1.

Пентаоксид диазота N_2O_5 *и триоксид азота* NO_3

Соединение N_2O_5 — это ангидрид азотной кислоты. Его получают в виде высокореакционноспособного, расплывающегося, светочувствительного, бесцветного твердого кристаллического вещества путем осторожной дегидратации концентрированной азотной кислоты действием P_4O_{10} при низких температурах:

$$4HNO_3 + P_4O_{10} \xrightarrow{-10\,°C} 2N_2O_5 + 4HPO_3$$

Твердое вещество имеет давление пара 100 мм рт. ст. при 7,5 °С и сублимируется при 1 атм при 32,4 °С. оно термически нестабильно и как твердое вещество, и как газ при температуре выше комнатной. Термодинамические данные при 25 °С приведены в таблице:

	$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	$\Delta G^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	S°, Дж · К$^{-1}$ · моль$^{-1}$
N_2O_5 (крист.)	–43,1	113,8	178,2
N_2O_5 (г)	11,3	115,1	355,6

Рентгеноструктурные исследования показывают, что твердый N_2O_5 состоит из ионов: линейных NO_2^+ (N–O 0,1154 нм) и плоских NO_3^- (N–O 0,124 нм). В газовой фазе и в растворах (в CCl_4, $CHCl_3$, $POCl_3$) соединение существует в виде молекул; его структура до конца не изучена, но можно предположить строение $O_2N–O–NO_2$ с центральным углом N–O–N, близким к 180°. Молекулярная форма может быть получена также при быстром замораживании газа до –180 °С, но она быстро возвращается в более устойчивую ионную форму, как только нагревается до –70 °С (ср. ионную и ковалентную формы $BF_3 \cdot 2H_2O$ (с. 191), $AlCl_3$ (с. 224), PCl_5 (с. 465), и т.д.).

N_2O_5 легко гидратируется до азотной кислоты и реагирует с H_2O_2, давая надазотную кислоту в качестве сопутствующего продукта:

$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HONO_2$$

$$N_2O_5 + H_2O_2 \longrightarrow HONO_2 + HOONO_2$$

Он действует как сильный окислитель по отношению к большинству металлов, неметаллов и органических соединений, например:

$$N_2O_5 + Na \longrightarrow NaNO_3 + NO_2$$

$$N_2O_5 + NaF \longrightarrow NaNO_3 + FNO_2$$

$$N_2O_5 + I_2 \longrightarrow I_2O_5 + N_2$$

Подобно N_2O_4 (с. 426), он диссоциирует на ионы в сильных безводных кислотах, таких как HNO_3, H_3PO_4, H_2SO_4, HSO_3F и $HClO_4$, это удобный источник ионов NO_2^+ и, следовательно, путь к солям нитроила:

$$N_2O_5 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2NO_2^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

$$N_2O_5 + HSO_3F \longrightarrow [NO_2]^+[FSO_3]^- + HNO_3$$

$$N_2O_5 + 2SO_3 \longrightarrow [NO_2]_2^+[S_2O_7]^{2-}$$

В газовой фазе N_2O_5 разлагается по реакции первого порядка, что можно объяснить диссоциативным равновесием с последующей быстрой реакцией согласно такой схеме:

$$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + \{NO_3\} \longrightarrow NO_2 + O_2 + NO$$

$$N_2O_5 + NO \rightleftharpoons 3NO_2$$

Существование трудноуловимой парамагнитной частицы $\{NO_3\}$ подразумевается также в некоторых других реакциях в газовой фазе с участием оксидов азота и в катализируемом N_2O_5 разложении озона; их концентрация достаточно высока, чтобы зарегистрировать спектр поглощения и подтвердить тем самым их присутствие как независимых химических частиц. В настоящее время

такие реакции вызывают значительный интерес по экологическим причинам. Возможно, NO_3 имеет симметричную плоскую структуру (подобно NO_3^-), но до сих пор она не выделена в виде чистого соединения.

11.3.7. Оксокислоты, оксоанионы и соли оксокислот азота

Азот образует различные оксокислоты, хотя некоторые из них неустойчивы в свободном состоянии и известны только в водных растворах или в виде солей. Самые главные из этих частиц приведены в табл. 11.12; среди них наиболее устойчива азотная кислота, которая вместе со своими солями (нитратами) относится к важнейшим продуктам химической промышленности (с. 434).

Азотноватистая кислота и гипонитриты [131]

Азотноватистая кислота кристаллизуется из эфирных растворов в виде бесцветных кристаллов, которые быстро разлагаются (при нагревании со

Таблица 11.12. Оксокислоты азота и родственные частицы

Формула	Название	Примечания
$H_2N_2O_2$	Азотноватистая кислота	Слабая кислота HON=NOH, изомерна с нитрамидом $H_2N{-}NO_2$[а], известны соли (с. 429)
{HNO}	Нитроксил	Реакционноспособный интермедиат (с. 430), известны соли (см. также с. 423)
$H_2N_2O_3$	Азотноватая кислота [триоксодиазотная(II) кислота]	Известна в растворе и как соль, например соль Анджели $Na_2[ON{=}NO_2]$ (с. 429)
$H_4N_2O_4$	Нитроксиловая («гидроазотистая») кислота [тетраоксодиазотная(II) кислота]	Взрывоопасная; известна натриевая соль $Na_4[O_2NNO_2]$[б]
HNO_2	Азотистая кислота	Неустойчивая слабая кислота HONO (с. 430); известны устойчивые соли (нитриты)
HOONO	Пероксоазотистая кислота [пероксоазотная(III) кислота]	Неустойчива, изомерна с азотной кислотой; некоторые соли более устойчивы[в]
HNO_3	Азотная кислота	Устойчивая сильная кислота $HONO_2$; известно много устойчивых солей (нитратов) (с. 433)
HNO_4	Пероксоазотная кислота	Нестабильные, взрывоопасные кристаллы $HOONO_2$, твердые соли неизвестны. (Про «ортонитраты» NO_4^{3-}, т.е. соли неизвестной ортоазотной кислоты H_3NO_4, см. на с. 439–440)

[а] Структура нитрамида, диэдральный угол между NH_2 и NNO_2 52°. Нитрамид является слабой кислотой $pK_1 = 6{,}6$ ($K_1 = 2{,}6 \cdot 10^{-7}$) и разлагается на N_2O и H_2O, разложение катализируется основаниями.

$$H_2NNO_2 + B \xrightarrow{\text{медленно}} BH^+ + [HNNO_2]^- \xrightarrow{\text{быстро}} N_2O + OH^-$$

0,143 нм
130°
115°
0,100 нм
0,118 нм

[б] Нитроксилат натрия можно получить в виде желтого твердого вещества восстановлением нитрита натрия действием Na/NH_3(ж):

$$2NaNO_2 + 2Na \xrightarrow{NH_3} Na_4\left[O_2N{-}NO_2\right]$$

[в] Пероксоазотистая кислота образуется как неустойчивый интермедиат при окислении подкисленного водного раствора нитритов до нитратов с применением H_2O_2; такие растворы оранжево-красные и являются более сильными окислителями, чем H_2O_2 или HNO_3 сами по себе (например, они окисляют Br^- до Br_2). Щелочные растворы более устойчивы, но желтые пероксонитриты M[OONO] не были выделены в чистом виде. Химия растворов пероксонитритов обсуждается в обзоре [J.O. Edwards, R.C. Plumb. *Progr. Inorg. Chem.*, **41**, 599 (1994)].

взрывом). Ее структура не определена, но молекулярная масса дает формулу димера $H_2N_2O_2$, т.е. HO–N=N–OH; в соответствии с этим при разложении действием H_2SO_4 образуется N_2O, а при восстановлении — гидразин. Свободная кислота получается при обработке $Ag_2N_2O_2$ безводным HCl в эфирном растворе. Это слабая двухосновная кислота: $pK_1 = 6{,}9$, $pK_2 = 11{,}6$. Водные растворы неустойчивы в интервале pH = 4–14 из-за катализируемого основанием разложения через гидрогипонитрит-ион:

$$\text{HONNOH} \xrightarrow{\text{основание}} [\text{HONNO}]^- \xrightarrow[\text{(несколько минут)}]{\text{быстро}} N_2O + OH^-$$

В более кислых средах (более низкий pH) разложение происходит медленней ($t_{1/2}$ несколько дней или недель) и пути превращения более сложные. Стехиометрия, кинетика и механизмы нескольких других реакций азотноватистой кислоты, например с NO и HNO_2, также были изучены [132].

Гипонитриты можно получить с различными (низкими) выходами несколькими путями, из которых наиболее распространены восстановление водного раствора нитрита амальгамой натрия или магния и конденсация органических нитритов с гидроксиламином в смеси NaOEt/EtOH:

$$2NaNO_3 + 8Na/Hg + 4H_2O \longrightarrow Na_2N_2O_2 + 8NaOH + 8Hg$$

$$2AgNO_3 + 2NaNO_2 + 4Na/Hg + 2H_2O \longrightarrow Ag_2N_2O_2 + 2NaNO_3 + 4NaOH + 4Hg$$

$$Ca(NO_3)_2 + 4Mg/Hg + 4H_2O \longrightarrow CaN_2O_2 + 4Mg(OH)_2 + 4Hg$$

$$NH_2OH + RONO + 2NaOEt \xrightarrow{EtOH} Na_2N_2O_2 + ROH + 2EtOH$$

Колебательные спектры показывают, что гипонитрит-ион имеет *транс*-конфигурацию (C_{2h}) (**1**) в перечисленных выше солях.

(**1**) (**2**)

Как следует из применяемых препаративных методов, гипонитриты обычно устойчивы по отношению к восстановителям, хотя в определенных условиях они могут быть восстановлены (с. 406). Чаще они сами действуют как восстановители, при этом окисляясь. Например, имеющая аналитическое значение реакция с иодом:

$$[ONNO]^{2-} + 3I_2 + 3H_2O \longrightarrow [NO_3]^- + [NO_2]^- + 6HI$$

В настоящее время значительный интерес вызывает реакция окисления гипонитрита, поскольку предполагается, что она играет роль в окислении аммиака до нитрита — одной из важных стадий азотного цикла (с. 385). Окисление, по-видимому, протекает от аммиака через гидроксиламин и азотноватистую кислоту до нитрита (или N_2O).

Постепенное (постадийное) окисление гипонитритов жидким N_2O_4 дает $Na_2N_2O_x$ ($x = 3$–6):

$$Na_2N_2O_2 \xrightarrow{\text{быстро}} Na_2N_2O_3 \xrightarrow{\text{медленно}} Na_2N_2O_5 \xrightarrow[100\,^\circ C]{\text{медленно}} Na_2N_2O_6$$

Соль Анджели $Na_2N_2O_3$, как было установлено с помощью колебательной спектроскопии, содержит триоксодинитрат(II)-анион (**2**). Его разложение и реакции в водных растворах широко изучались при помощи спектроскопии ЯМР ^{15}N и другими методами [133].

В отличие от постадийного окисления гипонитрита натрия в жидком N_2O_4, в инертном растворителе с высокой диэлектрической проницаемостью, например нитрометане, окисление быстро проходит до нитрат-иона:

$$[ON{=}NO]^{2-} + 2N_2O_4 \xrightarrow{MeNO_2} 2[NO_3]^- + \{ONON{=}NONO\} \longrightarrow N_2 + 2NO_2$$

Совсем недавно было установлено, что гипонитрит-ион может выступать как бидентатный лиганд, образуя либо мостики, либо хелаты. Таким образом, спор о природе черных и красных изомеров нитрозилпентаамминовых комплексов Co(III) был решен рентгеноструктурным анализом, который показал, что черный хлорид $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$ содержит моноядерный октаэдрический катион Co(III) с линейной группой Co–N–O, тогда как красный изомер в форме смешанного нитрата-бромида содержит биядерный катион с мостиковой *цис*-гипонитрит-(N,O)-группой (рис. 11.15) [134]. *цис*-Конфигурация возникает, вероятно, из-за сте-

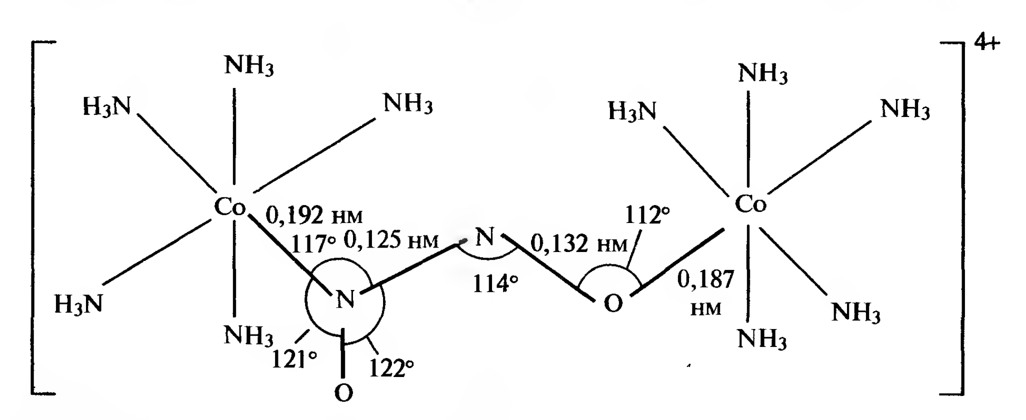


Рис. 11.15. Строение биядерного катиона в красном изомере $[\{Co(NH_3)_5NO\}_2](Br)_{2,5}(NO_3)_{1,5} \cdot 2H_2O$ (средняя длина связи Co–NH_3 0,194 ± 0,002 нм, средний угол 90 ± 4°)

рических причин, так как это единственная конфигурация, которая позволяет соединить две группы $\{Co(NH_3)_5\}$ мостиком ONNO без пространственных затруднений между ними. *цис*-Хелатный тип координации (O,O) был найден в чувствительном к воздуху желтом кристаллическом комплексе $[Pt(O_2N_2)(PPh_3)_2]$, который уже упоминался на с. 417. Обнаружение *цис*-конфигурации в этом комплексе заставляет задуматься, может ли существовать $[ON–NO]^{2-}$ в *цис*-конфигурации в простых гипонитритах. Как оказалось, такая ситуация возможна в «нитрозилах щелочных металлов» MNO, получаемых в реакции NO с Na/NH_3; по данным инфракрасной спектроскопии это не соединения $M^+[NO]^-$, и в действительности они могут содержать *цис*-гипонитрит-ион. Таким образом, они не являются солями нитроксила HNO — соединениями, которые часто рассматривались как промежуточные продукты в реакциях, приводящих к N_2O, и которые хорошо известны в газовой фазе. Нитроксил можно получить действием атомарного H или HI на NO. Он разлагается до N_2O и H_2O. Как и следовало ожидать, молекула изогнута (угол H–N=O 109°). (См. также рис. 11.14, *б*, с. 423.)

Азотистая кислота и нитриты

Азотистая кислота HNO_2, не выделена в чистом виде, но в водных средах она относится к хорошо известным и важным реагентам. Кроме того, она изучена как компонент газофазных равновесий. Растворы кислоты получаются при подкислении охлажденного водного раствора нитрита, но даже при комнатной температуре очень заметно диспропорционирование:

$$3HNO_2(aq) \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^- + 2NO$$

Азотистая кислота довольно слабая — $pK_a = 3{,}35$ при 18 °C. Таким образом, по силе находится между уксусной (4,75, 25 °C) и хлоруксусной (2,85) кислотами и очень похожа на муравьиную (3,75) и сульфаниловую (3,23) кислоты. Бессолевые водные растворы можно приготовить, подбирая комбинации реагентов, которые дают нерастворимые соли, например:

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{aq} 2HNO_2 + BaSO_4$$

$$AgNO_2 + HCl \xrightarrow{aq} HNO_2 + AgCl$$

Если присутствие солей в растворе не имеет значения, как правило, просто подкисляют $NaNO_2$ соляной (хлороводородной) кислотой при температуре ниже 0 °C.

В газовой фазе равновесие в реакции получения HNO_2 может быть установлено при смешивании эквимолярного количества H_2O, NO и NO_2:

$$2HNO_2(г) \rightleftharpoons H_2O(г) + NO(г) + NO_2(г);$$

$\Delta H^\circ(298\ K) = 38$ кДж/2 моль HNO_2;

K_p (298 K) = 7,9 ($8{,}0 \cdot 10^5$, если давление выражать не в атм, а в $Н \cdot м^{-2}$)

H 0,0954 нм
102,1°
O 0,1433 нм
N
110,7°
0,1177 нм
O

Микроволновая спектроскопия показывает, что в газообразном веществе молекулы находятся преимущественно в плоской *транс*-конфигурации (C_s), параметры указаны на схеме. Различие между двумя расстояниями N–O существенно. Несмотря на формально одинарный характер центральной

связи, барьер вращения 45,2 кДж · моль$^{-1}$. Данные ИК спектроскопии показывают, что *транс*-форма примерно на 2,3 кДж · моль$^{-1}$ более устойчива ($\Delta G°$) при комнатной температуре, чем *цис*-форма.

Нитриты обычно получают мягким восстановлением нитратов, используя C, Fe или Pb при умеренно повышенных температурах, например:

$$NaNO_3 + Pb \xrightarrow{\text{плавление}} NaNO_2 + PbO$$

В промышленных масштабах технический $NaNO_2$ получают поглощением нитрозных газов водно-щелочными или карбонатными растворами, затем продукт перекристаллизовывают:

$$NO + NO_2 + 2NaOH \text{ или } (Na_2CO_3) \xrightarrow{aq} 2NaNO_2 + H_2O \text{ (или } CO_2)$$

Плохо растворимый $AgNO_2$ может быть получен по реакции обмена. Такие же простые реакции дают другие устойчивые нитриты, например:

$$NaNO_2 + AgNO_3 \xrightarrow{aq} AgNO_2 + NaNO_3$$

$$NaNO_2 + KCl \xrightarrow{aq} KNO_2 + NaCl$$

$$2NH_3 + H_2O + N_2O_3 \longrightarrow 2NH_4NO_2$$

$$Ba(OH)_2 + NO + NO_2 \xrightarrow{aq} Ba(NO_2)_2 + H_2O$$

Многие устойчивые нитриты (Li, Na, K, Cs, Ag, Tl^I, NH_4^+, Ba) содержат изогнутый анион $[O–N–O]^-$ (с. 388) с расстоянием N–O в интервале 0,113–0,123 нм и углом 116–132°. Нитриты менее основных металлов, таких как Co(II), Ni(II) и Hg(II), часто интенсивно окрашены и, вероятно, являются ковалентными соединениями. Растворимость (в граммах на 100 г воды при 25 °C) меняется в широких пределах, например: $AgNO_2$ — 0,41, $NaNO_2$ (гигроскопичен) — 85,5, KNO_2 (расплывающийся) — 314. Термическая устойчивость также широко варьируется; например, нитриты щелочных металлов можно расплавить без разложения (т. пл. $NaNO_2$ 284 °C, KNO_2 441 °C), в то время как $Ba(NO_2)_2$ разлагается при нагревании выше 220 °C, $AgNO_2$ — выше 140 °C, $Hg(NO_2)_2$ — выше 75 °C. Такие закономерности характерны для солей оксокислот (с. 437; т. 2, с. 206, 211). NH_4NO_2 разлагается со взрывом.

Химия водных растворов азотистой кислоты и нитритов изучена достаточно подробно. Некоторые потенциалы восстановления для реакций с участием этих частиц приведены в табл. 11.4 (с. 406). Нитриты количественно окисляются до нитратов перманганатом $KMnO_4$, эта реакция используется в титриметрическом анализе. Нитриты (и HNO_2) легко восстанавливаются до NO и N_2O действием SO_2, до $H_2N_2O_2$ — действием Sn(II) и до NH_3 — действием H_2S. Соли гидразина дают азиды, которые могут затем реагировать с HNO_2:

$$HNO_2 + N_2H_5^+ \longrightarrow HN_3 + H_2O + H_3O^+$$

$$HNO_2 + HN_3 \longrightarrow N_2O + N_2 + H_2O$$

Последняя реакция наиболее необычна, потому что азот в ней оказывается в четырех различных степенях окисления. Использование реагентов, обогащенных ^{15}N, показывает, что все атомы азота из HNO_2 количественно переходят во «внутренний» атом N_2O [135]:

$$HN_3 + HO^{15}NO \xrightarrow{-H_2O} \{NNN^{15}NO\} \longrightarrow NN + N^{15}NO$$

Нитрит натрия $NaNO_2$ малотоксичен (предельная доза составляет ~100 мг на 1 кг веса тела в день, т.е. 4–8 г в день для человека). $NaNO_2$ (или его предшественник, такой как $NaNO_3$, который сам по себе безвреден) широко использовался для консервации мяса и для обработки консервов в собственном соку, чтобы они не портились под действием бактерий, так как отравление токсинами, выделяемыми *Clostridium botulinum* и др., нередко бывает со смертельным исходом. Нормальный безвредный прием NO_2^- — 10–15 мкг в день. $NaNO_2$ используется в больших количествах в промышленности для синтеза гидроксиламина (с. 403) и в растворах кислот для диазотирования первичных ароматических аминов:

$$ArNH_2 + HNO_2 \xrightarrow{\text{HCl (водн. р-р)}} [ArNN]Cl + 2H_2O$$

Образующиеся диазо-реагенты участвуют в самых разнообразных реакциях, некоторые из них представляют интерес для производства азокрасителей и лекарств.

С первичными *алифатическими* аминами реакция идет по другому: количественно выделяется азот и обычно получаются спирты:

$$RNH_2 + HNO_2 \xrightarrow{-H_2O} RNHNO \longrightarrow RN{=}NOH \xrightarrow{-OH^-} RN_2^+ \longrightarrow N_2 + R^+ \longrightarrow \text{продукты}$$

Считается, что в реакции образуется промежуточный карбокатион, но механизм еще не до конца

ясен [136]. Вторичные алифатические амины дают нитрозамины без выделения азота:

$$R_2NH + HONO \longrightarrow R_2NNO + H_2O$$

Третичные алифатические амины реагируют на холоду, давая нитриты, последние разлагаются при нагревании с образованием нитрозаминов и спиртов:

$$R_3N + HNO_2 \xrightarrow{\text{на холоде}} [R_3NH][NO_2]$$

$$\xrightarrow{\text{при нагревании}} R_2NNO + ROH$$

Помимо широкого использования в синтетической органической химии, эти реакции дают основной путь для введения меток ^{15}N в органические соединения с помощью $Na^{15}NO_2$.

Нитрит-ион NO_2^- — распространенный лиганд, он может координироваться по меньшей мере пятью различными способами (*а*)–(*д*):

а Нитро *б* Нитрито *в* Хелат

г Асимметричный мостик (N,O) *д* η^1-O-Мостик

Нитро—нитрито-изомерия (*а*, *б*) была открыта С. Йоргенсеном в 1894–1899 гг. и широко изучалась в классических экспериментах А. Вернера (т. 2, с. 253). Изомеры обычно имеют совершенно разную окраску, например комплекс $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$ желтый, а $[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$ — красный. Нитрито-форма обычно менее устойчива и склонна к изомеризации в нитро-форму. На превращение можно также влиять увеличением давления, потому что у нитро-формы плотность выше. Например, давление в 20 кбар превращает фиолетовый нитрито-комплекс $[Ni(en)_2(ONO)_2]$ в красный нитро-комплекс $[Ni(en)_2(NO_2)_2]$ при 126 °C, тем самым, обращая переход от нитро- к нитрито-изомеру, который происходит при нагревании комплекса выше комнатной температуры при атмосферном давлении [137]. Рентгенографические исследования термически индуцированной нитрито → нитро-изомеризации и фотохимически индуцированной нитро → нитрито-изомеризации комплексов Co(III) показали, что оба превращения происходят внутримолекулярно за счет вращения NO_2-группы в собственной плоскости, возможно, через 7-координационный интермедиат кобальта [138]. Подобным образом катализируемая основанием нитрито → нитро-изомеризация $[M^{III}(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$ (M = Co, Rh, Ir) является внутримолекулярной и происходит без обмена ^{18}O координированного ONO^- с $H_2^{18}O$, $^{18}OH^-$ или «свободным» $N^{18}O_2^-$ [139]. Однако специальные исследования методом спектроскопии ЯМР ^{17}O с использованием особых меченых комплексов $[Co(NH_3)_5(^{17}ONO)]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_5(ON^{17}O)]^{2+}$ установили, что спонтанный внутримолекулярный кислородный O–O-обмен в нитритных лигандах происходит со скоростью, сравнимой со скоростью спонтанной O–N-изомеризации [140].

Типичные значения расстояний N–O в нитро-комплексах 0,124 нм, в то время как в нитрито-комплексах концевая связь N–O короче (0,121 нм), чем внутренняя N–O(M) (~0,129 нм). В бидентатной хелатной структуре типа (*в*) два расстояния M–O могут быть приблизительно одинаковы, как в $[Cu(bipy)_2(O_2N)]NO_3$, или совершенно различны, как в $[Cu(bipy)(O_2N)_2]$.

0,233 нм; 53°; 0,224 нм

0,119 нм; 0,249 нм

Примеры несимметричного мостикового связывания (*г*) показаны на схеме на с. 433.

Мостиковое связывание через кислород (*д*) менее распространено, но встречается вместе с другими способами координации (*в* и *г*) в центросимметричном тримерном комплексе никеля и родственных соединениях [141].

восьми дней в серебряном тигле, имеют структуры типа анти-K_2NiF_4 [$(NO_2)_2OM_4$], т.е. $M_4O(NO_2)_2$, с расстоянием N–O 0,1211 нм, углом O–N–O 114,5° и октаэдрически координированным O^{2-} (т.е. OM_6 с расстоянием K–O 0,260 нм).

Возможно, что шестой (симметричный мостиковый) тип координации M—O(N)O—M присутствует в некоторых комплексах, например $Rb_3Ni(NO_2)_5$, но это не было точно установлено; асимметричная мостиковая координация с *транс*-расположением атомов металла также возможна:

[ср. с (*г*)]

Обычная проблема, связанная с ошибками в стехиометрии и невозможностью установить правильную структурную формулу из эмпирического состава, хорошо иллюстрируется недавним синтезом новых оксид-нитритов щелочных металлов $Na_4N_2O_5$ (желтый) и $K_4N_2O_5$ (красный) [142]. Эти соединения, полученные нагреванием порошкообразных смесей M_2O и MNO_2 при 340 °C в течение восьми дней в серебряном тигле, имеют структуры типа анти-K_2NiF_4 [$(NO_2)_2OM_4$], т.е. $M_4O(NO_2)_2$, с расстоянием N–O 0,1211 нм, углом O–N–O 114,5° и октаэдрически координированным O^{2-} (т.е. OM_6 с расстоянием K–O 0,260 нм).

Азотная кислота и нитраты

Азотная кислота — одна из трех главных кислот современной химической промышленности. Она известна как коррозионный растворитель для металлов со времен алхимиков (XIII в.) [143, 144]. В настоящее время она производится только каталитическим окислением аммиака в условиях, при которых преобладает образование NO, а не термодинамически более благоприятных продуктов N_2 и N_2O (с. 397). Далее NO окисляется до NO_2, и газы поглощаются водой, давая концентрированный раствор азотной кислоты. Огромные масштабы производства требуют оптимизации всех условий реакций; современный процесс основан на сбалансированном сочетании фундаментальной термодинамики, современной каталитической технологии, достижений в конструировании реакторов и химико-инженерных методов контроля (см. дополнение 11.7). Производство только в США превышает 7 млн т в год, из которых бóльшая часть используется для производства нитратов для удобрений, взрывчатых веществ и других целей (см. дополнение 11.7).

Безводная азотная кислота может быть получена перегонкой при пониженном давлении концентрированного водного раствора азотной кислоты в присутствии P_4O_{10} или безводной H_2SO_4 в полностью стеклянном оборудовании без смазки в темноте. Молекула в газовой фазе плоская; параметры, установленные методом микроволновой спектроскопии, приведены на схеме.

К характерным особенностям относятся различия в расстояниях N–O, небольшое, но ощутимое отклонение NO_2-группы от атома H на 2° и отсутствие свободного вращения. Такая же структура в целом получена в твердом состоянии, но деталь-

Дополнение 11.7. Производство и использование HNO_3 [56, 145, 146]

До 1900 г. широкомасштабное производство азотной кислоты было полностью основано на реакции концентрированной серной кислоты с $NaNO_3$ и KNO_3 (с. 383). Первый удачный процесс для получения азотной кислоты из N_2 и O_2 был разработан в 1903 г. Э. Биркеландом и С. Эйде в Норвегии и представлял первый промышленный процесс связывания азота:

$$^1/_2N_2 + 1^1/_4O_2 + ^1/_2H_2O(ж) \longrightarrow HNO_3(ж); \quad \Delta H^\circ(298\ K) = -30{,}3\ кДж \cdot моль^{-1}$$

Реакция в целом экзотермическая, но она требует применения электродуговой печи, что даже при относительно дешевом электричестве, производимом гидроэлектростанциями, делало процесс очень дорогим. Высокий барьер энергии активации, хотя экономически и невыгоден, на самом деле жизненно важен, так как при его отсутствии весь кислород воздуха быстро прореагировал бы с азотом и океаны превратились в разбавленные растворы азотной кислоты и ее солей. (При превращении безводной азотной кислоты HNO_3(ж) в водный раствор HNO_3(aq) выделяется 33,3 кДж · моль$^{-1}$ при 25 °С.)

Современный процесс производства азотной кислоты основан на каталитическом окислении аммиака над нагретой Pt, причем преимущественно получается NO, а не другие термодинамически более благоприятные продукты (с. 397). Впервые реакция была систематически исследована в 1901 г. В. Оствальдом (лауреат Нобелевской премии 1909 г.), а к 1908 г. промышленное предприятие около Бохума в Германии производило 3 т азотной кислоты в день. Однако значительное расширение производства зависело от экономической доступности синтетического аммиака, получаемого по процессу Габера—Боша (с. 395). Ниже перечислены основные реакции и указаны изменения энтальпии на моль атомов азота при 25 °С:

$$NH_3 + 1^1/_4O_2 \longrightarrow NO + 1^1/_2H_2O(ж); \quad \Delta H^\circ = -292{,}5\ кДж \cdot моль^{-1}$$

$$NO + ^1/_2O_2 \longrightarrow NO_2; \quad \Delta H^\circ = -56{,}8\ кДж \cdot моль^{-1}$$

$$NO_2 + ^1/_3H_2O(ж) \longrightarrow ^2/_3HNO_3(ж) + ^1/_3NO; \quad \Delta H^\circ = -23{,}3\ кДж \cdot моль^{-1}$$

Затем умножаем вторую и третью реакции на 3/2, складываем и получаем:

$$NH_3(г) + 2O_2(г) \longrightarrow HNO_3(ж) + H_2O(ж); \quad \Delta H^\circ = -412{,}6\ кДж \cdot моль^{-1}$$

В типичном промышленном аппарате смесь воздуха с 10% (по объему) NH_3 очень быстро пропускается над рядами металлических сеток (Pt с 5–10% Rh) при ~850 °С и давлении 5 атм; время контактирования с катализатором ограничено до ≤ 1 мс, чтобы минимизировать нежелательные побочные реакции. Степень превращения составляет ~96% (одна из наиболее эффективных из известных промышленных каталитических реакций); выходящие газы пропускают через абсорбционную колонну и получают 60%-ный водный раствор азотной кислоты при 40 °С. Потери металлической платины из катализатора в условиях синтеза уменьшаются сплавлением с родием, но увеличиваются с повышением давления от 50–100 мг/тонну азотной кислоты при атмосферном давлении до 250 мг/тонну при давлении в 10 атм; хотя это и не основная часть стоимости, масштаб производства таков, что ежегодно в Великобритании по этой причине теряется около 500 кг металлической платины, а в США в два с лишним раза больше.

Концентрирование при помощи дистилляции 60%-ной водной азотной кислоты, производящейся на большинстве современных заводов по сжиганию аммиака, ограничено образованием высококипящей азеотропной смеси (122 °С) с 68,5 мас.% HNO_3; дальнейшее концентрирование до 98–99% может быть достигнуто при помощи противоточной дегидратации с использованием концентрированной H_2SO_4 или перегонкой из концентрированного раствора $Mg(NO_3)_2$. Альтернативным методом 99%-ная чистая азотная кислота может быть получена напрямую из процесса окисления аммиака посредством окисления N_2O_4 рассчитанным количеством воздуха и воды при 70 °С и 50 атм в течение 4 часов:

$$N_2O_4 + ^1/_2O_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3$$

Самое масштабное применение азотной кислоты (~75% от всего количества) — это получение NH_4NO_3, ~75% которого расходуется на производство удобрений. Большое количество заводов производит 2000 т или более в день; следует уделять серьезное внимание получению NH_4NO_3 в удобной для обращения форме (а именно, гранулы ~3 мм в диаметре); обычно добавляют ~1% «стабилизатора», чтобы облегчить хранение и перевозку. NH_4NO_3 термически неустойчив (с. 437), и его разложение взрывоопасно. По этой причине на стадии нейтрализации придерживаются температурного предела в 140 °С и строго контролируют pH. Разложение катализируется многими неорганическими веществами, включая хлориды, хроматы, гипофосфиты, тиосульфаты и порошкообразные металлы (например, Cu, Zn, Hg). Присутствие органических материалов (масла, бумаги, ниток, древесных опилок и т.д.) также должно строго исключаться в процессе нейтрализации, так как при их окислении выделяется добавочное тепло. Действительно, с середины 1950-х гг. гранулированный NH_4NO_3 в смеси с топливными маслами интенсивно использовался непосредственно как взрывчатка в шахтах и открытых карьерах (с. 437), в настоящее время на эти цели расходуется до 15% производимого NH_4NO_3.

Около 8–9% азотной кислоты идет на производство циклогексанона — сырья для производства адипиновой кислоты и ε-капролактама, которые служат мономерами для найлона-6,6 и найлона-6 соответственно. Еще 7–10% используется в других органических реакциях нитрования для получения нитроглицерина, нитроцеллюлозы, тринитротолуола и других многочисленных органических реактивов. В меньшем (хотя и огромном) количестве кислота используется при очистке от окалины изделий из нержавеющей стали, травлении металлов и в качестве окислителя в ракетных топливах. В Европе азотная

кислота иногда применяется вместо серной кислоты при обработке фосфатной руды для получения азотнофосфорных удобрений по реакции

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 14HNO_3 \longrightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7Ca(NO_3)_2 + 2HF$$

Еще одна область применения, потребляющая относительно небольшое количество кислоты, — производство других нитратов (кроме NH_4NO_3) для использования в качестве взрывчатки, ракетного топлива и в различных пиротехнических изделиях; типичные примеры:

взрывчатые вещества: порох KNO_3/S/порошкообразный C (часто усиливается порошкообразным Si);
белые дымовые шашки: $ZnO/CaSi_2/KNO_3/C_2Cl_6$;
зажигательные средства: $Al/NaNO_3$/метилметакрилат/бензол;
локальные источники тепла: $Al/Fe_3O_4/Ba(NO_3)_2$; $Mg/Sr(NO_3)_2/SrC_2O_4$/тиокол;
фотовспышки: $Mg/NaNO_3$;
факелы (светящиеся до 10 мин.): $Mg/NaNO_3/CaC_2O_4$/поливинилхлорид/олифа; $Ti/NaNO_3$/кипяченое льняное масло;
разноцветные факелы: $Mg/Sr(NO_3)_2$/хлорированная резина (красный); $Mg/Ba(NO_3)_2$/хлорированная резина (зеленый).

ная информация менее надежна. Физические свойства приведены в табл. 11.13. Несмотря на свою высокую термодинамическую устойчивость (по отношению к элементам), чистая HNO_3 может быть получена только в твердом состоянии; в газообразной и жидкой фазах соединение самопроизвольно разлагается до NO_2. Разложение быстрее происходит на свету, этим объясняется коричневатый цвет, который приобретает кислота при стоянии:

$$2HNO_3 \rightleftharpoons 2NO_2 + H_2O + {}^1/_2O_2$$

Кроме того, жидкость подвергается автоионизации в бо́льшей степени, чем любые другие формально ковалентные чистые жидкости (ср. $BF_3 \cdot 2H_2O$, с. 191); за первой стадией автопротолиза следует быстрая потеря воды, которая затем реагирует со следующей молекулой HNO_3:

$$2HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^- \rightleftharpoons H_2O + [NO_2]^+ + [NO_3]^-$$

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons [H_3O]^+ + [NO_3]^-$$

Эти равновесия влияют на быстрый обмен атомов N между различными частицами, поэтому лишь единственный сигнал ЯМР ^{15}N виден в средневзвешенном положении относительно сигналов HNO_3, $[NO_2]^+$ и $[NO_3]^-$. Эти равновесия также объясняют высокую электропроводность «чистой» (стехиометрической) жидкости (табл. 11.13) и являются важным фактором в химических реакциях азотной кислоты и ее неводных растворов (см. ниже).

Таблица 11.13. Некоторые физические свойства безводной жидкой HNO_3 при 25 °C

Т. пл., °C	−41,6
Т. кип, °C	82,6
$\Delta H^\circ_{обр}$ (25 °C), кДж · моль$^{-1}$	−174,1
$\Delta G^\circ_{обр}$ (25 °C), кДж · моль$^{-1}$	−80,8
S°(25 °C), Дж · К$^{-1}$ · моль$^{-1}$	155,6
Давление пара, мм рт. ст.	57
Плотность, г · см$^{-3}$	1,504
η (25 °C), сантипуаз	7,46
κ (25 °C), Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	$3{,}72 \cdot 10^{-2}$
Диэлектрическая проницаемость ε (14 °C)	50 ± 10

Фазовая диаграмма HNO_3–H_2O показывает присутствие двух гидратов: $HNO_3 \cdot H_2O$ (т. пл. −37,68 °C) и $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (т. пл. −18,47 °C). Полугидрат $2HNO_3 \cdot H_2O$ может быть экстрагирован в бензол или толуол из 6–16 М водных растворов азотной кислоты; известен также димерный гидрат $2HNO_3 \cdot 3H_2O$, хотя он пока не выделен в кристаллическом виде. Как и ожидалось, структуры двух кристаллизованных гидратов обусловлены водородными связями; например, моногидрат представляет собой $[H_3O]^+[NO_3]^-$, в котором существуют гофрированные слои, где пирамидальные ионы $[H_3O]^+$ связаны водородными связями с плоскими ионами $[NO_3]^-$ таким образом, что на каждый ион приходится три водородные связи. В тригидрате водородные связи образуют более сложную трехмерную сетку (см. также с. 436 — структуры «гидронитратов»).

Химия водных растворов азотной кислоты очень разнообразна. Данные по окислительно-восстановительным реакциям приведены в табл. 11.4. и на рис. 11.9 (с. 406–410). В разбавленных водных растворах (< 2 М) азотная кислота в значительной степени диссоциирована на ионы и ведет себя как типичная сильная кислота в реакциях с металлами, оксидами, карбонатами и т.д. Более концентрированные водные растворы — сильные окислители. Они воздействуют на большинство металлов, за исключением Au, Pt, Rh, Ir. Некоторые металлы, которые реагируют при низких концентрациях кислоты, пассивируются, возможно, из-за образования оксидной пленки (например, Al, Cr, Fe, Cu). Царская водка (смесь концентрированной соляной

и азотной кислот в соотношении 3 : 1 по объему) — еще более агрессивный реагент из-за образования свободного Cl_2 и ClNO и высокой способности к комплексообразованию хлорид-иона; издревле известно, что она растворяет и золото, и платиновые металлы, поэтому ее так и назвали. В концентрированной H_2SO_4 химия азотной кислоты в основном определяется присутствием катиона нитроила (с. 427, 435):

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-; \quad K \approx 22$$

Такие растворы широко используются в реакциях нитрования ароматических соединений в промышленности основного органического синтеза (см. также с. 426–427).

Безводная азотная кислота изучалась как неводный ионизирующий растворитель, хотя соли в ней в основном не растворяются, если не образуются ионы NO_2^+ или NO_3^- [147]. Добавление воды к азотной кислоте сначала уменьшает ее электропроводность, так как подавляются упомянутые выше реакции автопротолиза. Например, при –10 °С электропроводность падает от $3{,}67 \cdot 10^{-2}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ до минимальной $1{,}08 \cdot 10^{-2}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ в 1,75 моляльном растворе H_2O (82,8% N_2O_5); затем она снова начинает расти из-за образования иона гидроксония в соответствии с кислотно-основным равновесием:

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

Напротив, спектроскопия комбинационного рассеяния и измерение электропроводности показывают, что N_2O_4 ионизируется почти полностью в безводной HNO_3 с образованием NO^+ и NO_3^-, и нет доказательств, что в таких растворах существуют частицы N_2O_4, NO_2^+, NO_2^- [126]. N_2O_5 также очень хорошо растворим в безводной HNO_3, в которой он полностью ионизируется — $NO_2^+NO_3^-$.

Нитраты, соли азотной кислоты, легко получить подходящей реакцией нейтрализации, хотя иногда образуются гидраты, которые кристаллизуются из водных растворов. Безводные нитраты и нитратокомплексы лучше всего получаются при использовании донорных растворителей, содержащих N_2O_4 (с. 426). Реакция жидкого N_2O_5 с оксидами или хлоридами металлов дает альтернативный путь, например:

$$TiCl_4 + 4N_2O_5 \longrightarrow Ti(NO_3)_4 + 2N_2O_4 + 2Cl_2$$

Многие нитраты, такие как $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3 и т.д., относятся к важнейшим продуктам химической промышленности. Кроме того, известны различные гидродинитраты и дигидротринитраты с общими формулами $M[H(NO_3)_2]$ и $M[H_2(NO_3)_3]$, где M — это крупные катионы, такие как K, Rb, Cs, NH_4, $AsPh_4$. В $[AsPh_4][H(NO_3)_2]$ два копланарных иона NO_3^- связаны короткой водородной связью, как показано на схеме (*а*), тогда как в [*транс*-$RhBr_2(py)_4$][$H(NO_3)_2$] присутствует слегка искажен-

а Анион в $[AsPh_4][H(NO_3)_2]$

б Анион в $[RhBr_2(py)_4][H(NO_3)_2]$

в Анион в $[NH_4][H_2(NO_3)_3]$

ная тетраэдрическая группа из четырех атомов кислорода, в которой положение атома водорода неясно [структура (*б*)]. В $[NH_4][H_2(NO_3)_3]$ существует более протяженная система водородных связей, в которой две копланарные молекулы HNO_3 симметрично связаны мостиковым ионом NO_3^- под прямыми углами, как показано на схеме (*в*).

Как и в случае солей других оксокислот, термическая устойчивость нитратов заметно меняется в зависимости от основности металла, и продукты распада тоже различны [148]. Так, нитраты металлов 1-й и 2-й групп находят применение в расплавах для солевых бань из-за своей термической устойчивости и низкой температуры плавления (особенно в виде смесей). Типичные значения температур плавления и температур разложения, при которых давление O_2 достигает 1 атм, приведены в таблице:

M	Li	Na	K	Rb	Cs	Ag	Tl
Т. пл. MNO_3, °C	255	307	333	310	414	212	206
Т. разл., °C	474	525	533	548	584	–	–

Продуктом термического распада является нитрит или, если он нестабилен при данной температуре, оксид (или даже металл, если оксид тоже неустойчив) [149]:

$$2NaNO_3 \longrightarrow 2NaNO_2 + O_2 \quad \text{(см. с. 431)}$$

$$2KNO_3 \longrightarrow K_2O + N_2 + {}^5/_2O_2$$

$$Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbO + 2NO_2 + {}^1/_2O_2 \quad \text{(см. с. 425)}$$

$$2AgNO_3 \longrightarrow 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

Как уже говорилось ранее, NH_4NO_3 может сильно взрываться при высоких температурах или при использовании детонаторов (с. 434), но медленный контролируемый термолиз дает N_2O (с. 414):

$$2NH_4NO_3 \xrightarrow{<300\,°C} 2N_2 + O_2 + 4H_2O$$

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{200-260\,°C} N_2O + 2H_2O$$

Присутствие органических веществ или других восстанавливаемых соединений также заметно влияет на

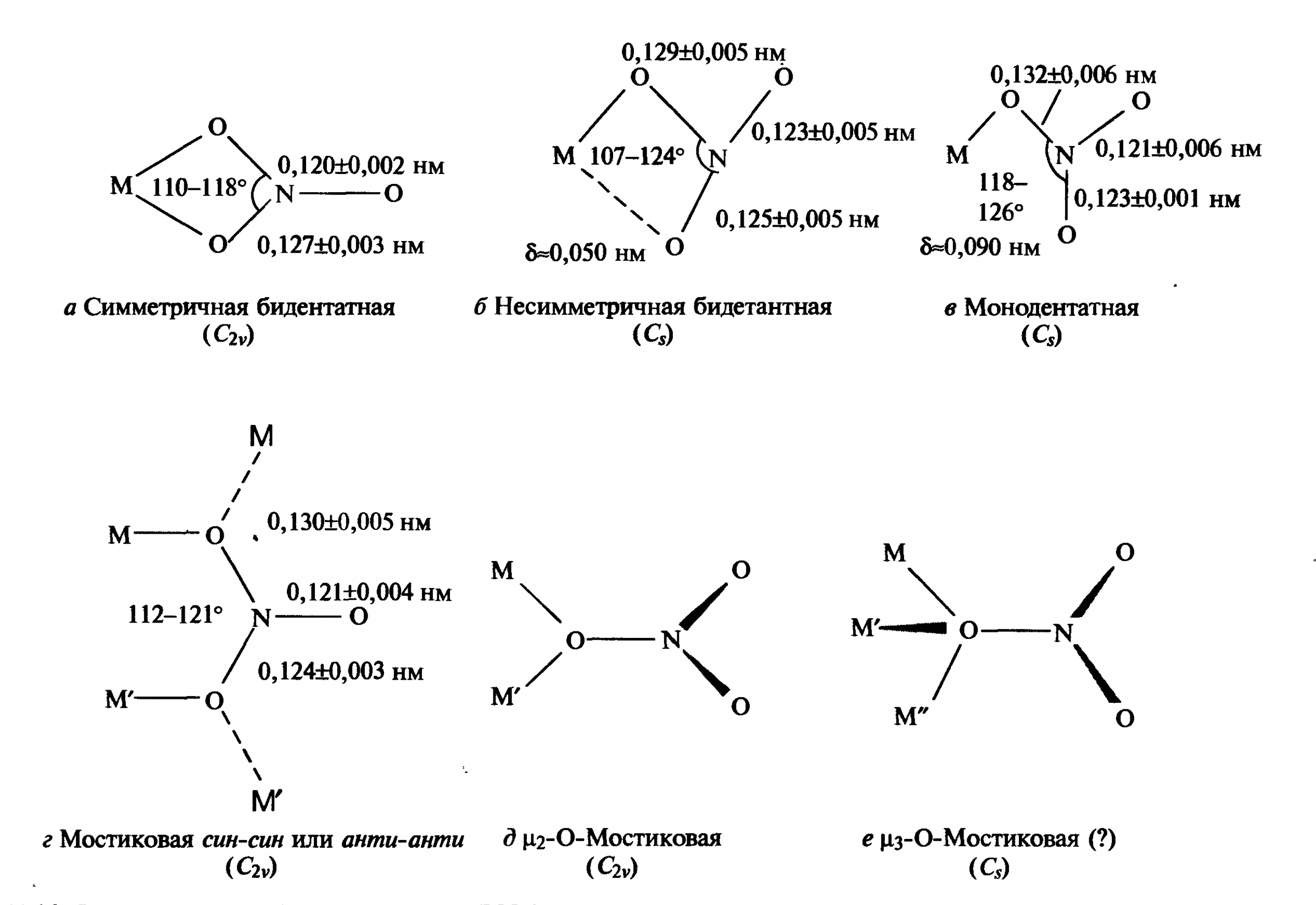


Рис. 11.16. Различные способы координации $\{NO_3\}$-группы, типичные межатомные расстояния и углы. Более подробное обсуждение см. в [150]

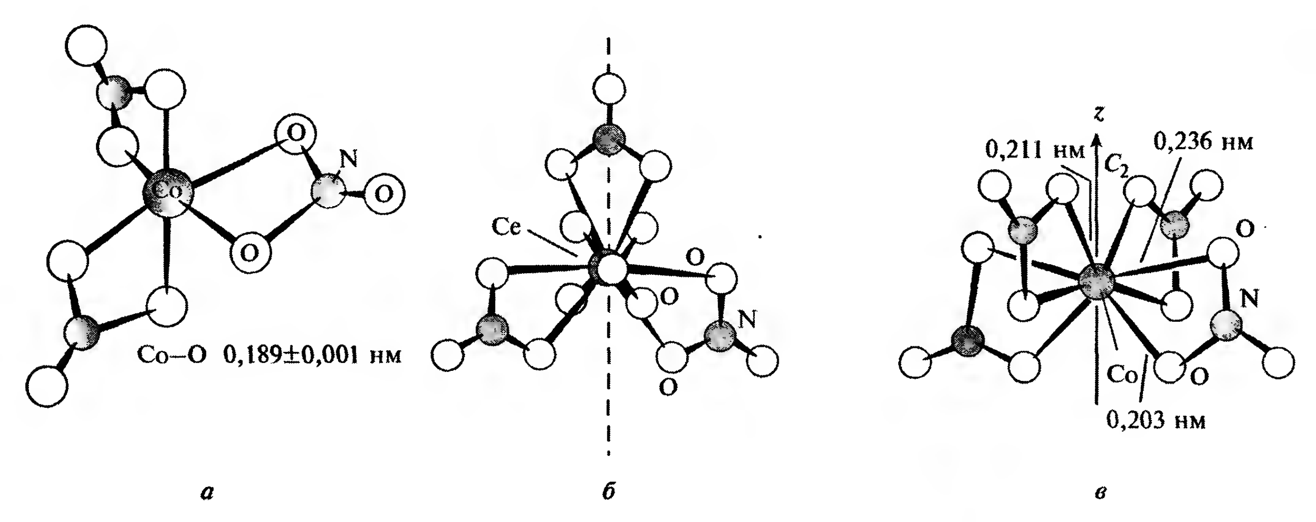


Рис. 11.17. Строение $Co(NO_3)_3$ (*а*), $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$ (*б*) и $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ (*в*)

термическую устойчивость нитратов, использование KNO_3 в порохе известно не один век (т. 2, с. 5).

Нитрат-ион, как и нитрит-ион, — распространенный лиганд, и в нитрато-комплексах найдены различные типы координации [150]. «Некоординированный» NO_3^--ион (изоэлектронный BF_3, BO_3^{3-}, CO_3^{2-} и т.д.) плоский с расстоянием N–O около 0,122 нм; эта величина возрастает до 0,126 нм в $AgNO_3$ и до 0,127 нм в $Pb(NO_3)_2$. Наиболее распространенный тип координации — симметричный бидентатный ((*а*) на рис. 11.16), хотя встречается и несимметричная бидентатная координация (*б*), и монодентатная координация (*в*). Мостиковые типы включают *син–син*-конформацию (рис. 11.6 (*г*)) (и аналогично *анти–анти*), а также варианты, в которых один атом кислорода связывает два или даже три атома металла (*д*), (*е*). Иногда в одном и том же соединении присутствуют разные типы связывания.

Симметричная бидентатная координация (*а*) наблюдается в комплексах с числом нитрато-групп от 1 до 6, например $[Cu(NO_3)(PPh_3)_2]$; $[Cu(NO_3)_2]$, $[Co(NO_3)_2(OPMe_3)_2]$; $[Co(NO_3)_3]$, в котором шесть координированных атомов кислорода образуют почти правильный октаэдр (рис. 11.17, *а*), $[La(NO_3)_3 \cdot (bipy)_2]$; $[Ti(NO_3)_4]$; $[Mn(NO_3)_4]^{2-}$, $[Fe(NO_3)_4]^-$ и $[Sn(NO_3)_4]$, в которых атом металла имеет додекаэдрическое окружение, $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$, в котором пять бидентатных групп образуют тригональную бипирамиду, приводя к КЧ 10 для церия (рис. 11.17, *б*); $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ и $[Th(NO_3)_6]^{2-}$, в которых металл имеет почти правильную икосаэдрическую координацию

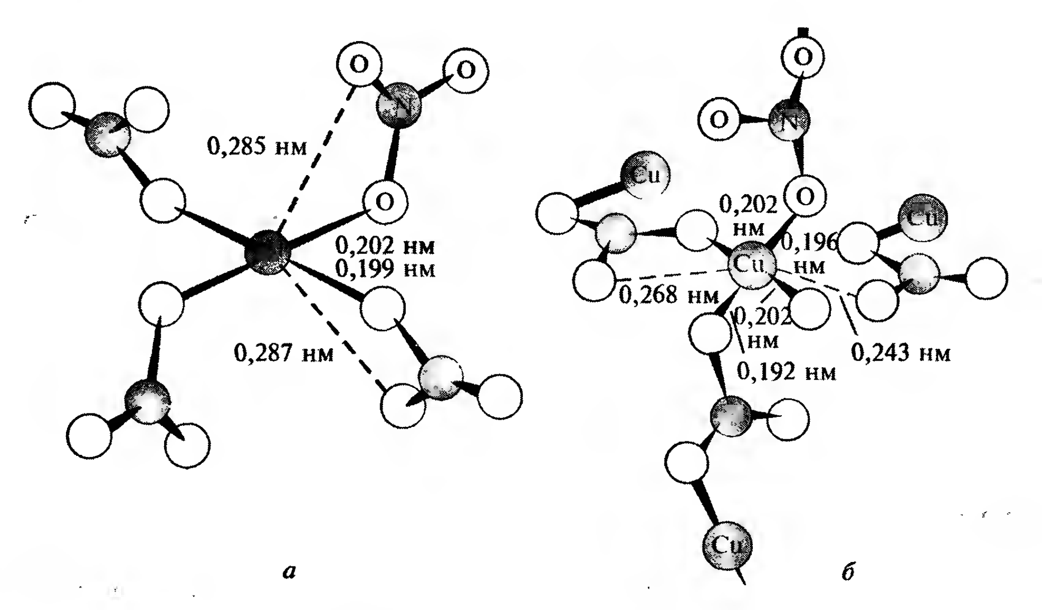


Рис. 11.18. Строение $[Au(NO_3)_4]^-$ (*а*), α-$Cu(NO_3)_2$ (*б*)

(с. 141) двенадцатью атомами кислорода; а также многие лантанидные и уранильные $[UO_2]^{2+}$ комплексы. Таким образом, оказывается, что размер атома металла не является доминирующим фактором.

Несимметричная бидентатная координация (рис. 11.16, *б*) наблюдается в высокоспиновом d^7-комплексе $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ (рис. 11.17, *в*), в $[SnMe_2(NO_3)_2]$, а также в некоторых комплексах меди(II) $[CuL_2 \cdot (NO_3)_2]$, где L — MeCN, H_2O, ру или 2-MeC_5H_4N (α-пиколин). Пример монодентатной координации представлен комплексом $K[Au(NO_3)_4]$ на рис. 11.18, *а*; другими примерами служат *цис*-$[Pd(NO_3)_2(OSMe_2)_2]$, $[Re(CO)_5(NO_3)]$, $[Ni(NO_3)_2(H_2O)_4]$, $[Zn(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_4]$ и некоторые комплексы Cu^{II}, такие как $[CuL_2(NO_3)_2]$, где L — пиридин-N-оксид или 1,4-диазациклогептан. По-видимому, сочетание стерических факторов и ограниченного числа координационных мест в этих уже высококоординированных комплексах переходных металлов конца *d*-ряда обусловливает монодентатность нитратных групп. Когда доступно большее число координационных мест, как в $[Ni(NO_3)_2(H_2O)_2]$ и $[Zn(NO_3)_2(H_2O)_2]$, или когда другие лиганды менее объемны, как в $[CuL_2(NO_3)_2]$, где L — H_2O, MeCN или $MeNO_2$, нитрат-ионы нитрогруппы становятся бидентатными мостиковыми лигандами (тип *г* на рис. 11.16). Еще один такой пример — $[\alpha\text{-}Cu(NO_3)_2]$, который образует более развитую сеть из мостиковых нитратных групп, как показано на рис. 11.18, *б*. Координация через один мостиковый атом кислорода (тип *д*) встречается в $[Cu(NO_3)_2(py)_2]_2py$ (рис. 11.19), а тройной мостик (*е*), возможно, присутствует в $[Cu_4(NO_3)_2(OH)_6]$, хотя его структура достоверно не определена и нужны дальнейшие исследования. Наконец уникальный желтый сольват $[Fe(NO_3)_3 \cdot 1{,}5N_2O_4]$ (см. с. 426), как было показано [128],

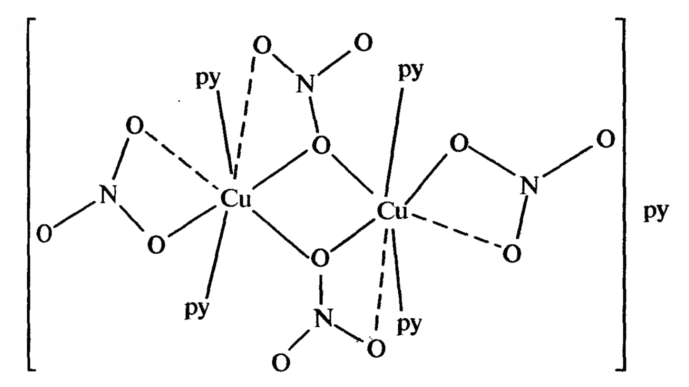


Рис. 11.19. Схематическое изображение центросимметричного димера $[Cu_2(NO_3)_4(py)_4]py$ с двумя мостиковыми нитратными группами, каждая из которых координирована к двум атомам Cu через один атом O; димер также включает несимметричные бидентатные нитратные группы у атомов Cu

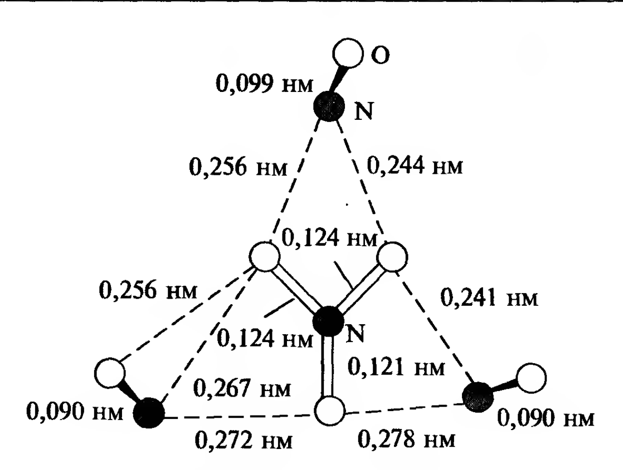


Рис. 11.20. Катион $[N_4O_6]^{2+}$

представляет собой $[N_4O_6]^{2+}[Fe(NO_3)_4]_2^-$. Каждый анион содержит четыре симметричных бидентатных нитратных группы, координированные атомы кислорода которых располагаются в вершинах тригонального додекаэдра, как это обычно бывает в тетранитратных комплексах (N–O_t 0,120 нм, N–O (Fe) 0,127 нм, углы O–N–O 113,4° и O–Fe–O 60°). Катион $[N_4O_6]^{2+}$ включает центральную плоскую нитратную группу (N–O 0,123 нм), окруженную тремя NO-группами на расстояниях в интервале от 0,241 до 0,278 нм (рис. 11.20). Межатомные расстояния в NO-группах очень короткие (0,090–0,099 нм), что указывает на NO^+, и расстояния от них до центральной NO_3-группы немного меньше, чем сумма вандерваальсовых радиусов азота и кислорода.

Ортонитраты $M_3^INO_4$

Свободная кислота H_3NO_4, аналогичная ортофосфорной кислоте H_3PO_4 (с. 481) не существует, но ортонитраты щелочных металлов Na_3NO_4 и K_3NO_4 были синтезированы прямой реакцией при повышенных температурах, например [151, 152]:

$$NaNO_3 + Na_2O \xrightarrow[\text{при 300 °C, в течение 7 дней}]{\text{серебряный тигель}} Na_3NO_4$$

Соединение образует белые кристаллы, которые очень чувствительны к атмосферной влаге и углекислому газу:

$$Na_3NO_4 + H_2O + CO_2 \longrightarrow NaNO_3 + NaOH + NaHCO_3$$

Рентгеноструктурный анализ показал, что ион NO_4^{3-} имеет правильную симметрию T_d с неожиданно коротким расстоянием N–O (0,139 нм). Это предполагает, что значительные полярные взаимо-

действия дополняют одинарные связи N–O, так как d_π-орбитали азота слишком высоки по энергии, чтобы в значительной степени участвовать в образовании ковалентных кратных связей. Таким образом, нет необходимости привлекать d_π–p_π-взаимодействия для объяснения наблюдаемых коротких длин связей в изоэлектронных оксоанионах PO_4^{3-}, SO_4^{2-} и ClO_4^-.

Литература

1 Facts and Figures, *Chem. and Eng. News,* 23, June, 1997, pp. 40–41.
2 M.E. Weeks, in H.M. Leicester (ed.), *Discovery of the Elements,* 6th edn., Journal of Chemical Education, 1956: Nitrogen, pp. 205–208; Rutherford, discoverer of nitrogen, pp. 235–251; Old compounds of nitrogen, pp. 188–195.
3 R.W.F. Hardy, F. Bottomley, R.C. Burns (eds.), *A Treatise on Dinitrogen Fixation,* Sections 1 and 2, Wiley, New York, 1979, 812 pp.
4 J. Chatt, L.M. da C. Pina, R.L. Richards, *New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation,* Academic Press, London, 1980, 284 pp.
5 J. Chatt, J.R. Dilworth, R.L. Richards, *Chem. Rev.*, **78**, 589–625 (1978).
6 A.E. Shilov, *Pure Appl. Chem.*, **64**, 1409–1420 (1992).
7 C.C. Delwiche, The nitrogen cycle, Chap. 5 in C.L. Hamilton (ed.), *Chemistry in the Environment,* Readings from Scientific American, W.H. Freeman, San Francisco, 1973.
8 SCOPE Report No. 10, *Environmental Issues,* Wiley, New York, 1977, 220 pp.
9 J. Heicklen, *Atmospheric Chemistry,* Academic Press, 1976, 406 pp.
10 I.M. Campbell, *Energy and the Atmosphere,* 2nd edn., Wiley, London, 1986, Nitrogen cycles, pp. 169–181.
11 U.S. Ozkan, S.K. Agarwal, G. Marcelin (eds.), *Reduction of Nitrogen Oxide Emissions,* ACS Symposium Series No. 587, 1995, 260 pp.
12 W.J. Grant, S.L. Redfearn, Industrial gases, in R. Thompson (ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry,* Chem. Soc. Special Publ., **31**, 273–301 (1977).
13 G.J. Martin, M.L. Martin, J.-P. Gouesnard, *NMR Volume 18: ^{15}N NMR Spectroscopy,* Springer-Verlag, Berlin, 1981, 382 pp. J. Mason, Nitrogen, in J. Mason (ed.), *Multinuclear NMR,* Plenum Press, New York, pp. 335–367 (1987).
14 G.C. Levy, R.L. Lichter, *Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,* Wiley, New York, 1979, 221 pp. W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 383–413 (1986).
15 W.G. Proctor, F.C. Yu, *Phys. Rev.*, **77**, 717 (1950).
16 B.R. Brown, Physical properties of nitrogen, in *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry,* Vol. 8, Suppl. 1, *Nitrogen,* Part 1, pp. 27–149, Longmans, London, 1964.
17 A.N. Wright, C.A. Winkler, *Active Nitrogen,* Academic Press, New York, 1968.
18 F. Weller, W. Liebelt, K. Dehnicke, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**., 220 (1980). [Фрагмент W–N–W линейный, межатомные расстояния равны 0,166 нм (W^{VI}–N) и 0,207 нм (W^{V}–N)].
19 D.J. Darensbourg, M. Pala, D. Simmons, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **25**, 2537–2541 (1986). См. также H.G. Ang, Y.M. Cai, L.L. Koh, W.L. Kwik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 850–852 (1991).
20 D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 785–788 (1987).
21 N.D. Feasey, S.A.R. Knox, A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 75–76 (1982).
22 D. Fjare, W.L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1572–1574 (1981); **106**, 4799–4810 (1984).
23 M. Tachikawa, J. Stein, E.L. Muetterties, R.G. Teller, M.A. Beno, E. Gebert, J.M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6648–6649 (1980).
24 C.P. Gibson, L.F. Dahl, *Organometallics,* **7**, 543–552 (1988).
25 A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature,* **345**, 140–142 (1990).
26 S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, B.T. Heaton, J. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7095–7097 (1979).
27 S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1742–1744 (1986).
28 A.D. Allen, C.V. Senoff, *Chem. Commun.*, 621–622 (1965). Беспрецедентность реакции может быть оценена из того факта, что эта статья до публикации в журнале *Chem. Commun.* не была принята в *J. Am. Chem. Soc.* на том основании, что такая реакция невозможна. См. также H. Taube, The researches of A.D. Allen — an appreciation, *Coord. Chem. Rev.*, **26**, 1–5 (1978).
29 A.D. Allen, R.O. Harris, B.R. Loescher, J.R. Stevens, R.N. Whiteley, *Chem. Revs.*, **73**, 11–20 (1973).
30 D. Sellman, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **13**, 639–649 (1974)
31 J.R. Dilworth, S.J. Harrison, R.A. Henderson, D. R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 176–177 (1984).
32 K. Jonas, D.J. Brauer, C. Krüger, P.J. Roberts, Y.-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 74–81 (1976). P.R. Hoffman, T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, J. Ibers, *Inorg. Chem.*, **15**, 2462–2446 (1976).
33 K. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **12**, 998–999 (1973).
34 W.J. Evans, T.A. Ulibarry, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6877–6879 (1988).
35 D.L. Thorn, T.H. Tulip, J.A. Ibers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2022–2025 (1979).
36 M.J.S. Gynane, J. Jeffrey, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 34–36 (1978).
37 G.P. Pez, P. Apgar, R.K. Crissey, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 482–490 (1982).
38 R.D. Sanner, J.M. Manriquez, R.E. Marsh, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8351–8357 (1976).
39 S.N. Anderson, D.L. Hughes, R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 958–959 (1984).
40 Y. Yamabe, K. Hori, T. Minato, K. Fukui, *Inorg. Chem.*, **19**, 2154–2159 (1980).
41 M. Hidai, Y. Mizobe, in P.S. Braterman (ed.), *Reactions of Coordinated Ligands,* Vol. 2, Plenum Press, New York, 1989, pp. 53–114 (202 ссылки).
42 T.A. George, L.M. Koczon, R.C. Tisdale, *Polyhedron,* **9**, 545–551 (1990).
43 J.O. Dziegielewski, R. Grzybek, *Polyhedron,* **9**, 645–651 (1990).
44 S. Nielson-Marsh, R.J. Crowte, P.G. Edwards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 699–700 (1992).
45 K.H. Jack, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **72**, 376–384 (1973). F.L. Riley (ed.), *Nitrogen Ceramics,* Noordhoff-Leyden, 1977, 694 pp.

45а N.E. Brese, M. O'Keefe, *Structure and Bonding,* **79**, 307–378 (1992).
45б R. Kniep, *Pure Appl. Chem.,* **69**, 185–191 (1997).
46 W.P. Griffith, *Coord. Chem. Revs.,* **8**, 369–396 (1972).
47 A.S. Batsanov, Yu.T. Struchkov, B. Lorenz, B. Olk, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **564**, 129–134 (1988).
48 K.O. Christe, C.J. Schack, *Inorg. Chem.,* **20**, 2566–2570 (1981).
49 K.O. Christe, D. Christen, H. Oberhammer, C.J. Schack, *Inorg. Chem.,* **23**, 4283–4288 (1984).
50 D. Fenske, K. Steiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **553**, 57–63 (1987).
51 P. Chaudhuri, M. Guttmann, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1618–1620 (1985).
52 K. Jansen, J. Schmitte, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **552**, 201–209 (1987).
53 W. Massa, R. Kujanek, G. Baum, K. Dehnicke, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **23**, 149 (1984).
54 N. Wiberg, G. Ziegleder, *Chem. Ber.,* **111**, 2123–2129 (1978).
55 T.A. Czuppon, S.A. Knez, J.M. Rovner, Ammonia, *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th edn., Vol. 2, pp. 638–691, Wiley, New York, 1992.
56 S.P.S. Andrew, in R. Thompson (ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry,* pp. 201–231, The Chemical Society, London, 1977.
57 S.D. Lyon, *Chem. Ind.,* 731–739 (1975).
58 T.A. George, R.C. Tisdale, *J. Am. Chem. Soc.,* **107**, 5157–5159 (1985).
59 K. Alka, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **25**, 558–559 (1986).
60 R.L. Richards, *Chem. in Britain,* Feb. 1988, pp. 133–136.
61 M.Y. Mohammed, C.J. Pickett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1119–1121 (1988).
62 R.R. Eady, *Polyhedron,* **8**, 1695–1700 (1989).
63 G.J. Leigh, R. Prieto-Alcón, J.R. Sanders, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 921–922 (1991).
64 W.L. Jolly, C.J. Hallada, Chap. 1 in T.C. Waddington (ed.), *Non-Aqueous Solvent Systems,* pp. 1–45, Academic Press, London, 1965.
65 G.W.A. Fowles, Chap. 7, in C.B. Colburn (ed.), *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry,* pp. 522–576, Elsevier, Amsterdam, 1966.
66 J.J. Lagowski, G.A. Moczygemba, Chap. 7 in J.J. Lagowski (ed.), *The Chemistry of Non-aqueous Solvents,* Vol. 2, pp. 320–371, Academic Press, 1967.
67 D. Nicholls, *Inorganic Chemistry in Liquid Ammonia: Topics in Inorganic and General Chemistry,* Monograph 17, Elsevier, Amsterdam, 1979, 238 pp.
68 H.J. Berthold, W. Preibsch, E. Vonholdt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **27**, 1524–1525 (1988).
69 K. Jones, Nitrogen, Chap. 19 in *Comprehensive Inorganic Chemistry* Vol. 2, pp. 147–388, Pergamon Press, Oxford, 1973.
70 M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger, R.C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides,* Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1980, 847 pp. (около 3000 ссылок).
71 О работах Р. Наста (R. Nast) с коллегами (краткий обзор и библиография) см. [65] с. 568–571.
72 G. Meyer, T. Staffel, S. Dötsch, T. Schleid, *Inorg. Chem.,* **24**, 3504–3505 (1985).
73 *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry,* 8th Edition, Nitrogen, Supplement B1, 280 pp., Supplement B2, 188 pp., Springer Verlag, Berlin, 1993.
74 E.W. Schmidt, *Hydrazine and its Derivatives, Preparation, Properties, Application,* Wiley, Chichester, 1984, 1059 pp. (более 4400 ссылок).
75 Hydrazine and its derivatives, *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th edn., Vol. 13, pp. 560–606 (1995).
76 J. Chatt, A.J. Pearman, R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* 1766–1776 (1978).
77 J.A. Carroll, D. Sutton, M. Cowie, M.D. Gauthier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1058–1059 (1979).
78 J.R. Dilworth, J. Zubieta, J.R. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.,* **104**, 365–367 (1982).
79 M.R. Churchill, H.J. Wasserman, *Inorg. Chem.,* **20**, 2899–2904 (1981).
80 L. Blum, I.D. Williams, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.,* **106**, 8316–8317 (1984).
81 M.D. Fitzroy, J.M. Frederiksen, K.S. Murray, M.R. Snow, *Inorg. Chem.,* **24**, 3265–3270 (1985). J. Bultitude, L.F. Larkworthy, D.C. Povey, G.W. Smith, J.R. Dilworth, G.J. Leigh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1748–1750 (1986). J.R. Dilworth, R.A. Henderson, P. Dahlstrom, T. Nicholson, J.S. Zubieta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* 529–540 (1987). T. Nicholson, J. Zubieta, *Polyhedron,* **7**, 171–185 (1988). F.W. Eistein, X. Yan, D. Sutton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1466–1467 (1990).
82 См. [69], с. 276–293.
83 A.D. Yoffe, Chap. 2 in C.B. Colburn (ed.), *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry,* Vol. 1, pp. 72–149, Elsevier, Amsterdam, 1966.
84 A. Schulz, I.C. Tornieporth-Oetting, T.M. Klapötke, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **32**, 1610–1612 (1993).
84a H. Holfter, T.M. Klapotke, A. Schulz, *Polyhedron,* **15**, 1405–1407 (1996).
85 A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution,* Marcel Dekker, New York, 1985, 834 pp. G. Milazzo, S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials,* Wiley, New York, 1978, 421 pp.
86 W.M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions,* 2nd edn., Prentice-Hall, New York, 1952, 392 pp.
87 J. Lander, J. Knackmuss, K.-U. Thiedemann, *Z. Naturforsch.,* **B30**, 464–465 (1975).
88 K.O. Christe, C.H. Schack, R.D. Wilson, *Inorg. Chem.,* **16**, 849–854 (1977) (и ссылки из этой статьи). См. также K.O. Christe, R.D. Wilson, I.R. Goldberg, *Inorg. Chem.,* **18**, 2572–2577 (1979). K.O. Christe, R.D. Wilson, C.J. Schack, *Inorg. Chem.,* **19**, 3046–3049 (1980).
89 О получении и химических свойствах ONF_3 см. S.A. Kinread, J.M. Shreeve, *Inorg. Chem.,* **23**, 3109–3112, 4174–4177 (1984).
90 K.O. Christe, E.C. Curtis, C.J. Schack, *Spectrochim. Acta,* **31A**, 1035–1038 (1975).
91 D. Christen, H.G. Mack, G. Schatte, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.,* **110**, 707–712 (1988).
92 J. Fawcett, R.D. Peacock, D.R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* 567–571 (1987).
93 F.H. Johnson, C.B. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.,* **83**, 3043–3047 (1961).
94 C.L. Baumgardner, E.L. Lawton, *Acc. Chem. Res.,* **7**, 14–20 (1974).
95 K.O. Christe, *Inorg. Chem.,* **14**, 2821–2824 (1975).
96 J. Strähle, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **338**, 287–298 (1965). K. Dehnicke, W. Liebett, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **453**, 9–13 (1979).

97 J. Jander, Recent Chemistry and structure investigation of NI_3, NBr_3, NCl_3 and related compounds, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*,**19**, 1–63 (1976).

98 V. Gutmann (ed.), in *Halogen Chemistry*, Vol. 2, p. 399, Academic Press, London, 1967; а также V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Nonaqueous Solutions*, Springer-Verlag, New York, 1968.

99 M.P. Doyle, J.J. Maciejko, S.C. Busman, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 952–953 (1973).

100 S.D. Lee (ed.), *Nitrogen Oxides and their Effects on Health*, Ann Arbor Publishers, Michigan,. 1980, 382 pp.

101 H. Bosch, F.J.J. Janssen, *Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides*, Elsevier, Amsterdam, 1998, 164 pp.

102 K. Culotta, D.E. Koshland, *Science*, **258**, 1862–1865 (1992). J.S. Stamler, D.J. Singel, J.S. Loscalzo, *Science*, **258**, 1898–1901 (1992). P.L. Feldman, O.W. Griffith, D.J. Stuehr, *Chem. and Eng. News*, 28–38, 20 December, 1993. C.R. Tiggle, *Pharmaceutical News*, **1** (3), 9–14 (1994).

103 G. Stedman, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **22**, 114–170 (1979). См. также F.T. Bonner, N.-Y. Wang, *Inorg. Chem.*, **25**, 1858–1862 (1986).

104 K. Jug, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6581–6586 (1978).

105 I.R. Beattie, Nitrous Oxide, Section 24 in *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 8, pp. 189–215, Supplement 2, *Nitrogen* (Part 2), Longmans, London, 1967.

106 J.N. Armor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6874–6876 (1969). A.A. Diamantis, G.J. Sparrow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 819–820 (1970). J.N. Armor, H. Taube, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 287–288 (1971).

107 См. с. 323–325 в [69].

108 J. Mason, *J. Chem. Educ.*, **52**, 445–447 (1975).

109 W.N. Lipscomb, F.E. Wang, W.R. May, E.L. Lippert, *Acta Cryst.*, **14**, 1100–1101 (1961).

110 W.J. Dulmage, E.A. Meyers, W.N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, **6**, 760–764 (1953).

111 J.R. Olsen, J. Laane, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6948–6955 (1978).

112 S. Bhaduri, B.F.G. Johnson, A. Pickard, P.R. Raithby, G.M. Sheldrick, C.I. Zuccaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 354–355 (1977).

113 B.F.G. Johnson, J.A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.*, **7**, 277–359 (1966). W.P. Griffith, *Adv. Organometallic Chem.*, **7**, 211–239 (1968). J.H. Enemark, R.D. Feltham, *Coord. Chem. Revs.*, **13**, 339–406 (1974).

114 K.G. Caulton, *Coord. Chem. Revs.*, **14**, 317–355 (1975). J.A. McCleverty, *Chem. Rev.*, **79**, 53–76 (1979).

115 R. Eisenberg, C.D. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 26–34 (1975).

116 H.W. Chen, W.L. Jolly, *Inorg. Chem.*, **18**, 2548–2551 (1979).

117 L.K. Bell, D. M.P. Mingos, D.G. Tew, L.F. Larkworthy, B. Sandell, D.C. Povey, J. Mason, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 125–126 (1983). L.K. Bell, J. Mason, D.M.P. Mingos, D.G. Tew, *Inorg. Chem.*, **22**, 3497–3502 (1983). J. Mason, D.M.P. Mingos, D. Sherman, R. W.M. Wardle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1223–1225 (1984). J. Mason, D.M.P. Mingos, J. Schaefer, D. Sherman, E.O. Stejskal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 444–446 (1985). J. Bultitude, L.F. Larkworthy, J. Mason, D.C. Povey, B. Sandell, *Inorg. Chem.*, **23**, 3629–3633 (1984).

118 P.R.H. Alderman, P.G. Owston, J.M. Rowe, *J. Chem. Soc.*, 668–673 (1962).

119 D.J. Hodgson, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **7**, 2345–2352 (1968); см. также *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4486–4488 (1968).

120 M.W. Schoonover, E.C. Baker, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1880–1882 (1979).

121 J.P. Collman, N.W. Hoffman, D.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5659–5660 (1969). См. также F. Bottomley in P.S. Braterman, *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1989, pp. 115–222.

122 T. Beringhelli, G. Ciani, G. D'Alfonso, H. Molinari, A. Sironi, M. Freni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1327–1329 (1984).

123 R.D. Wilson, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **18**, 336–343 (1979).

124 J. Chatt, J.R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 508 (1974): описание кристаллической структуры, расшифрованной М.Б. Херстхаусом и М. Монтевалли (M.B. Hursthous, M. Montevalli) см. в J. Chatt, *Pure Appl. Chem.*, **49**, 815–826 (1977). См. также M.W. Bishop, J. Chatt, J.R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1–5 (1979).

125 T.J. Greenough, B. W.S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1036–1037 (1978).

126 C.C. Addison, in G. Jander, H. Spandau, C.C. Addison (eds.), *Chemistry in Non-aqueous Ionizing Solvents*, Vol. 3, Part 1, pp. 1–78, Pergamon Press, London, 1967; C.C. Addison, *Chem. Rev.*, **80**, 21–39 (1980).

127 C.C. Addison, A.J. Greenwood, M.J. Haley, N. Logan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 580–581 (1978).

128 L.J. Blackwell, E.K. Nunn, S.C. Wallwork, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2068–2072 (1975).

129 C.C. Addison, S. Arrowsmith, M. F.A. Dove, B. F.G. Johnson, N. Logan, S.A. Wood, *Polyhedron*, **15**, 781–784 (1996).

129a R.W. Sprague, A.B. Garrett, H.H. Sisler, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1059–1064 (1960).

129б J.C. Evans, H.W. Rinn, S.J. Kuhn, G.A. Olah, *Inorg. Chem.*, **3**, 857–861 (1964).

130 G.A. Olah, R. Malhotra, S.C. Narang, *Nitration: Methods and Mechanisms*, VCH Publishers, New York, 1989.

131 M.N. Hughes, *Q. Rev.*, **22**, 1–13 (1968).

132 M.N. Hughes *et al.*, *Inorg. Chem.*, **24**, 1934–1935 (1985); *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 527–532, 533–537 (1989).

133 M.J. Akhtar, C.A. Lutz, F.T. Bonner, *Inorg. Chem.*, **18**, 2369–2375 (1979). F.T. Bonner, H. Degani, M.J. Akhtar, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3739–3742 (1981). D.A. Bazylinski, T.C. Hollocher, *Inorg. Chem.*, **24**, 4285–4288 (1985).

134 B.F. Hoskins, F.D. Whillans, D.H. Dale, D.C. Hodgkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 69–70 (1969).

135 K. Clusius, H. Knoff, *Chem. Ber.*, **89**, 681–685 (1956).

136 C.J. Collins, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 315–322 (1971).

137 J.R. Ferraro, L. Fabbrizzi, *Inorg. Chim. Acta.*, **26**, L15–L17 (1978).

138 I. Grenthe, E. Nordin, *Inorg. Chem.*, **18**, 1109–1116, 1869–1874 (1979).

139 W.G. Jackson, G.A. Lawrance, P.A. Lay, A.M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **19**, 904–910 (1980).

140 W.G. Jackson, G.A. Lawrance, P.A. Lay, A.M. Sargeson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 70–72 (1982).

141 D.M.L. Goodgame, M.A. Hitchman, D.F. Marsham, P. Phavanantha, D. Rogers, *Chem. Commun.*, 1383–1384 (1969); см. также *J. Chem. Soc.* A, 259–264 (1971).

142 W. Muller, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **610**, 28–32 (1992).

143 J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 8, pp. 555–558, Longmans, Green, London, 1928.

144 T.K. Derry, T.I. Williams, *A Short History of Technology from the Earliest Times to AD 1900*, Oxford University Press, Oxford, 1960, 782 pp.

145 C. Keleti (ed.), *Nitric Acid and Fertilizer Nitrates,* Marcel Dekker, N. Y., 1985, 392 pp.
146 S.I. Clarke, W.J. Mazzafro, Nitric acid, in *Kirk—Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th edn., Vol. 17, pp. 80–107 (1996).
147 W.H. Lee, in J.J. Lagowski (ed.), *The Chemistry of Non-aqueous Solvents,* Vol. 2, pp. 151–189, Academic Press, New York, 1967.
148 B.O. Field, C.J. Hardy, *Q. Rev.,* **18**, 361–388 (1964).
149 K.J. Mysels, *J. Chem. Educ.,* **36**, 303–304 (1959).
150 C.C. Addison, N. Logan, S.C. Wallwork, C.D. Garner, *Q. Rev.,* **25**, 289–322 (1971).
151 M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **16**, 534 (1977); **18**, 698 (1979).
152 T. Bremm, M. Jansen, *Z. Anorg, Allg. Chem.*, **608**, 56–59 (1992).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

12 Фосфор

12.1. Введение

Химия фосфора обширна и разнообразна; она раздвигает традиционные границы неорганической химии не только из-за склонности элемента образовывать бесчисленные ковалентные фосфорорганические соединения, но и в силу важнейшей роли, которую фосфор играет в биохимии всех живых существ. Впервые он был выделен в 1669 г. алхимиком Хеннигом Брандом при помощи весьма неприятного процесса: мочу оставляли разлагаться в течение нескольких дней, потом упаривали ее до состояния пасты, которая затем подвергалась в восстановительных условиях дистилляции при высоких температурах; пары конденсировались под водой, и конечным продуктом было белое воскообразное вещество, которое на воздухе светилось в темноте [1]. Роберт Бойль усовершенствовал процесс (1680 г.) и в последующие годы получил оксид и фосфорную кислоту; он называл элемент «aerial noctiluca», однако вскоре общепризнанным стало название «фосфор» (греч. φως, *phos* — свет, φορος, *phoros* — несущий). Как показано в дополнении 12.1, фосфор, вероятно, уникальный элемент, так как он впервые был выделен из животных (человеческих) выделений, затем из растений, и лишь столетие спустя был найден в минералах.

Во многом фосфор так же соотносится с азотом, как сера с кислородом. Например, в то время

6 C	7 N	8 O
14 Si	15 P	16 S
32 Ge	33 As	34 Se

как азот и кислород — двухатомные газы, фосфор и сера обладают множеством аллотропных форм, которые отражают разные способы катенации. В то же время, хотя фосфор и сера способны образовывать кратные связи с C, N и O, это свойство у них намного слабее, чем у азота (с. 391), зато способность формировать протяженные сетки из связей типа –P–O–P–O– и S–O–S–O– намного выше; это хорошо видно при сравнении оксидов и оксоанионов N и P. Устойчивость соединений элемента в разных степенях окисления — еще одно различие между элементами первого и второго периодов периодической системы. Так, хотя известны соединения азота, где он имеет формальную степень окисления +5, частицы с одинарными связями типа NF_5 или NCl_6^-, аналогичные PF_5 и PCl_6^-, получены не были Это объясняется возможностью 3*d*-орбиталей участвовать в образовании связей в P (и S), но не в N (или O). Чрезвычайно важная для синтеза олефинов реакция Виттига (с. 506) — еще одно проявление этого свойства. Более подробное обсуждение групповых закономерностей и сравнение N и P с другими элементами 15-й группы (As, Sb, и Bi) отложим до следующей главы (с. 514–517).

Благодаря огромному значению фосфора и его соединений для химической промышленности было опубликовано несколько книг и обзоров, посвященных их получению и применению [2–10]. Ряд областей применения отражают тот факт, что фосфор — жизненно необходимый элемент для роста и развития всех животных и растений, поэтому он служит важным компонентом многих удобрений. Соединения фосфора участвуют в процессах передачи энергии (таких как фотосинтез (с. 126), метаболизм, передача нервных импульсов и движение мышц), в передаче наследственной ин-

Дополнение 12.1. Основные даты в химии фосфора

1669 Х. Брандт выделил фосфор из мочи.
1680 Р. Бойль усовершенствовал процесс получения фосфора и показал, что для фосфоресценции необходим воздух.
1688 Фосфор впервые обнаружен в растениях (Б. Альбино).
1694 Р. Бойль впервые получил P_4O_{10} и H_3PO_4.
1769 Ю. Ган и К. Шееле показали, что фосфор — существенный компонент костей человека и животных; таким образом был открыт обильный источник удобрений.
1779 Ю. Ган впервые обнаружил фосфор в минерале (пироморфите, фосфате свинца); впоследствии фосфор был обнаружен Т. Бергманом и Ж. Прустом в более распространенном апатите.
1783 Ф. Жанжамбр впервые получил PH_3 (независимо от него в 1783 г. то же самое сделал Р. Кервен).
1808 PCl_3 и PCl_5 получены Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром (и Г. Дэви).
1811 Н. Воклен выделил первое органическое соединение фосфора (лецитин) из мозгового жира; оно было охарактеризовано Гоббли в 1850 г. как фосфолипид.
1816 П. Дюлонг впервые ясно продемонстрировал существование двух оксидов фосфора.
1820 Ж. Лассень провел первый синтез фосфорорганического соединения; он получил алкилфосфиты из $H_3PO_4 + ROH$.
1833 Т. Грэм (впоследствии ставший первым президентом Лондонского химического общества) классифицировал фосфаты на орто-, пиро- и мета- (после того как Й. Берцелиус получил нагреванием пирофосфорную кислоту).
1834 $(PNCl_2)_n$ получены Ф. Вёлером и Ю. фон Либихом (изначально была предложена формула $P_3N_2Cl_5$).
1843 Дж. Мюррей запатентовал свое производство «суперфосфатного» удобрения (название, данное им продукту реакции фосфорита с H_2SO_4)
1844 А. Олбрайт начал производство элементарного фосфора в Англии (для спичек); 0,75 т в 1844 г., 26,5 т в 1851 г.
1845 Т. Флейтманном и В. Хеннебергом получены полифосфорные кислоты.
1848 А. Шрёттер открыл красный (аморфный) фосфор.
1850 Первое промышленное производство фосфорной кислоты «влажным процессом» (экстракционным способом).
1868 Э. Хоппе-Зейлер и Ф. Мишер выделили из гноя «нуклеин» — первую нуклеиновую кислоту.
1880 А. Глатцель предложил современную «циклическую» формулу тетраметафосфатного аниона. (Кольцевая структура метафосфата четко установлена Л. Полингом и Дж. Шерманом в 1937 г.)
1888 Дж. Ридмен (Эдинбург) предложил электротермический процесс производства фосфора.
1898 «Универсальные» спички изобретены Х. Севене и Э. Каэном во Франции; ранее братья Лундстрём продемонстрировали «безопасные спички» в 1855 г., а первая фосфорсодержащая спичка, зажигаемая об поверхность, была изобретена Ф. Дероном в 1812 г.
1929 К. Фиске и И. Суббароу открыли аденозинтрифосфат (АТФ) в мышечных волокнах; АТФ был синтезирован ~20 лет спустя А. Тоддом и др. (Нобелевская премия 1957 г.).
1932 Объяснение процесса гликолиза (Г. Эмбденом и О. Мейерхофом), за которым последовало открытие процесса окисления глюкозы (Х. Кребс, 1937), установило важную роль соединений фосфора во многих биохимических реакциях.
1935 Радиоактивный ^{32}P получен (n,γ)-реакцией ^{31}P.
~1940 Высокополимерные фосфатные эфиры (нуклеиновые кислоты), присутствующие во всех клетках, признаны важными составляющими хромосом.
1951 Первые химические сдвиги ЯМР ^{31}P измерены У. Дикинсоном (для $POCl_3$, PCl_3 и т.д. относительно водной H_3PO_4).
1952 Моющие средства на основе полифосфатов в США сравниваются по распространенности с мылом. (Высокоэффективные жидкие моющие средства с полифосфатами появились в 1955 г.)
1953 Ф. Крик, Дж. Уотсон и М. Уилкинс (совместно с Розалинд Франклин) установили двойную спиральную структуру нуклеиновых кислот (Нобелевская премия 1962 г.).
1960 Р. Берри выдвинул концепцию «псевдовращения» для интерпретации стереохимической нежесткости тригонально-бипирамидальных молекул PF_5 (и SF_4, ClF_3); пять атомов F эквивалентны (1953 г.) благодаря взаимопревращениям через квадратно-пирамидальный интермедиат.
1961 А. Бург получил первое 2-координационное соединение фосфора ($Me_3P{=}PCF_3$). Первое 1-координационное соединение фосфора ($HC{\equiv}P$) получено Т. Гиером.
1966 Первый гетероциклический ароматический аналог пиридина ($Ph_3C_5H_2P$) получен Г. Мерклом, затем было синтезировано незамещенное соединение C_5H_5P (А. Аше, 1971 г.).
1977+ P_4 в качестве лиганда η^1,η^2, и т.д. (см. рис. 12.9, с. 456).
1979 Г. Виттиг — один из лауреатов Нобелевской премии за разработку реакции Виттига (первая публикация в 1953 г. совместно с Г. Гейслером).
1981 Первый стабильный фосфаалкин $Bu^tC{\equiv}P$ (ср. с RCN).
1983+ Описаны *конъюнкто*-полифосфидные кластеры (с. 459) и полифосфаны (с. 460).

формации (через ДНК) и в формировании костей и зубов [11–14]. Регулярно публикуются обзоры по различным аспектам химии фосфора [15].

12.2. Элемент

12.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Фосфор — одиннадцатый по распространенности элемент в земной коре, его содержание в ней составляет ~0,112% (водорода — 0,152%, марганца — 0,106%). Все известные земные минералы — это ортофосфаты, хотя минерал шриберзит, восстановленный фосфид $(Fe, Ni)_3P$, встречается в большинстве железных метеоритов. Описано более 200 кристаллических фосфатных минералов, однако основная часть фосфора присутствует в виде одной группы минералов— апатитов — и только они имеют промышленное значение; остальные же представляют чисто научный интерес [16]. Общая идеализированная формула апатитов (с. 487) $3Ca(PO_4)_2 \cdot CaX_2$, т.е. $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$; наиболее распространены фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, хлорапатит $Ca_5(PO_4)_3Cl$ и гидроксиапатит $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. Кроме того существуют огромные залежи аморфной фосфатной породы — фосфорита, который по составу близок к фторапатиту [11, 17]. Эти месторождения широко распространены по всему миру (табл. 12.1), запасов (по данным 1982 г.) при современном уровне использования хватит на несколько столетий. В промышленно используемых фосфоритах обычно содержится $(72 \pm 10)\%$ $Ca_3(PO_4)_2$), что соответствует $(33 \pm 5)\%$ P_4O_{10} или 12–17% P. США — основной производитель, дававший одну треть мировой продукции в 1985 г., а Марокко — основной экспортер, в основном в Великобританию и континентальную Европу. Мировое производство составляет 151 млн т фосфоритов в год (1985 г.), что эквивалентно ~20 млн т чистого фосфора (с. 450).

Фосфор также содержится во всех живых организмах, поэтому фосфатный цикл, включающий массовое использование фосфатных удобрений, вызывает в настоящее время большой интерес [18–20]. Перенос фосфора в окружающей среде отличается от перемещения других неметаллов, необходимых для жизни (H, C, N, O и S), так как он не имеет летучих соединений, которые могут циркулировать через атмосферу. Вместо этого фосфор циркулирует в двух быстрых биологических циклах на суше и море (недели и годы), которые накладываются на намного более медленный геологический неорганический цикл (миллионы лет). В неорганическом цикле фосфаты медленно выщелачиваются из вулканических или осадочных пород благодаря атмосферному влиянию (выветриванию), а затем переносятся реками в озера и моря, где они осаждаются в виде нерастворимых фосфатов металлов или включаются в водную цепь питания. Растворимость фосфатов металлов, очевидно, зависит от pH, солености, температуры и т.д., но в нейтральном растворе $Ca_3(PO_4)_2$ (произведение растворимости ~10^{-29}) сначала осаждается, а затем постепенно переходит в менее растворимый гидроксиапатит $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$ и, наконец, в наименее растворимый фторапатит (произведение растворимости ~10^{-60}). В результате образуются осадочные породы, и в конечном итоге (в геологическом масштабе времени) формируются новые массивы суши. Некоторое представление о реальных концентрациях ионов дает следующий факт: в морской воде присутствует одна фосфатная группа на миллион молекул воды; при солености 3,3%, pH 8 и 20 °C 87% неорганических фосфатов суще-

Таблица 12.1. Приблизительные запасы фосфатной руды (в пересчете на фосфор)

Континент	Основные регионы	Запасы, Гт
Африка	Марокко, Сенегал, Тунис, Алжир, Сахара, Египет, Того, Ангола, Южная Африка	4,6
Северная Америка	США (Флорида, Джорджия, Каролина, Теннесси, Айдахо, Монтана, Юта, Вайоминг), Мексика	1,6
Южная Америка	Перу, Бразилия, Чили, Колумбия	0,4
Европа	Западная и Восточная	0,7
Азия, Ближний Восток и территория бывшего СССР	Кольский полуостров, Казахстан, Сибирь, Иордания, Израиль, Саудовская Аравия, Индия, Турция	1,4
Австралия и Океания	Квинсленд, Науру, Макатеа	0,4
Всего		9,1

ствуют в виде $[HPO_4]^{2-}$, 12% — в виде $[PO_4]^{3-}$ и 1% — в виде $[H_2PO_4]^-$. Из ионов $[PO_4]^{3-}$ 99,6% связаны с катионами, отличными от Na^+ [21].

Вторичные биологические циклы обусловлены важной ролью фосфатов и особенно органических фосфатов во всех жизненных процессах. Так, органические фосфаты входят в основу структур ДНК и РНК, которые регулируют репродуктивные процессы клеток; фосфаты также участвуют в процессах метаболизма и передачи энергии либо в виде аденозинтрифосфата (АТФ) (с. 492), либо в виде других подобных соединений. Другая роль (в высших формах жизни) — это структурная функция фосфатов кальция в костях и зубах. Зубная эмаль — это практически чистый гидроксиапатит, ее сопротивляемость кариесу усиливается замещением OH^- на F^- (фторированием) с образованием более прочного и менее растворимого $[Ca_5(PO_4)_3F]$.

Полагают также, что основными неорганическими компонентами костей служат гидроксиапатит и аморфный фосфат, хотя многие кристаллографы считают, что основная кристаллическая фаза представляет собой изоморфный раствор гидроксиапатита и карбоната (минерал далит) $[(Na,Ca)_5(PO_4,CO_3)_3(OH)]$], аморфный материал или присутствует в очень малом количестве, или вообще отсутствует. Молодые кости содержат также брушит $[CaHPO_4 \cdot 2H_2O]$ и гидратированный фосфат октакальция $[Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O]$, который состоит из чередующихся слоев апатита и молекул воды, ориентированных параллельно плоскости (001) [21].

Наземный фосфатный цикл показан на рис. 12.1 [22]. Количество фосфатов в невспаханной земле обычно довольно мало и остается постоянным, так как это в основном нерастворимые соли Ca^{II}, Fe^{III}, Al^{III}. Для использования растениями фосфаты должны быть переведены в растворимые анионы $[H_2PO_4]^-$. В этом виде они могут поглощаться корнями растений. Хотя кислотность почвы и улучшает впитывание фосфатов, фосфор — это тот питательный элемент, которого всегда не хватает развивающемуся растению. Таким образом, бóльшая часть добываемых фосфатов идет на удобрения, на эти цели расходуется до 75% фосфоритов в развитых странах и более 90% в менее развитых (аграрных) странах. Однако необходим контроль и разумное ограничение, так как повышенное содержание этих удобрений в природной воде из-за моющих средств и отсутствия обработки сточных

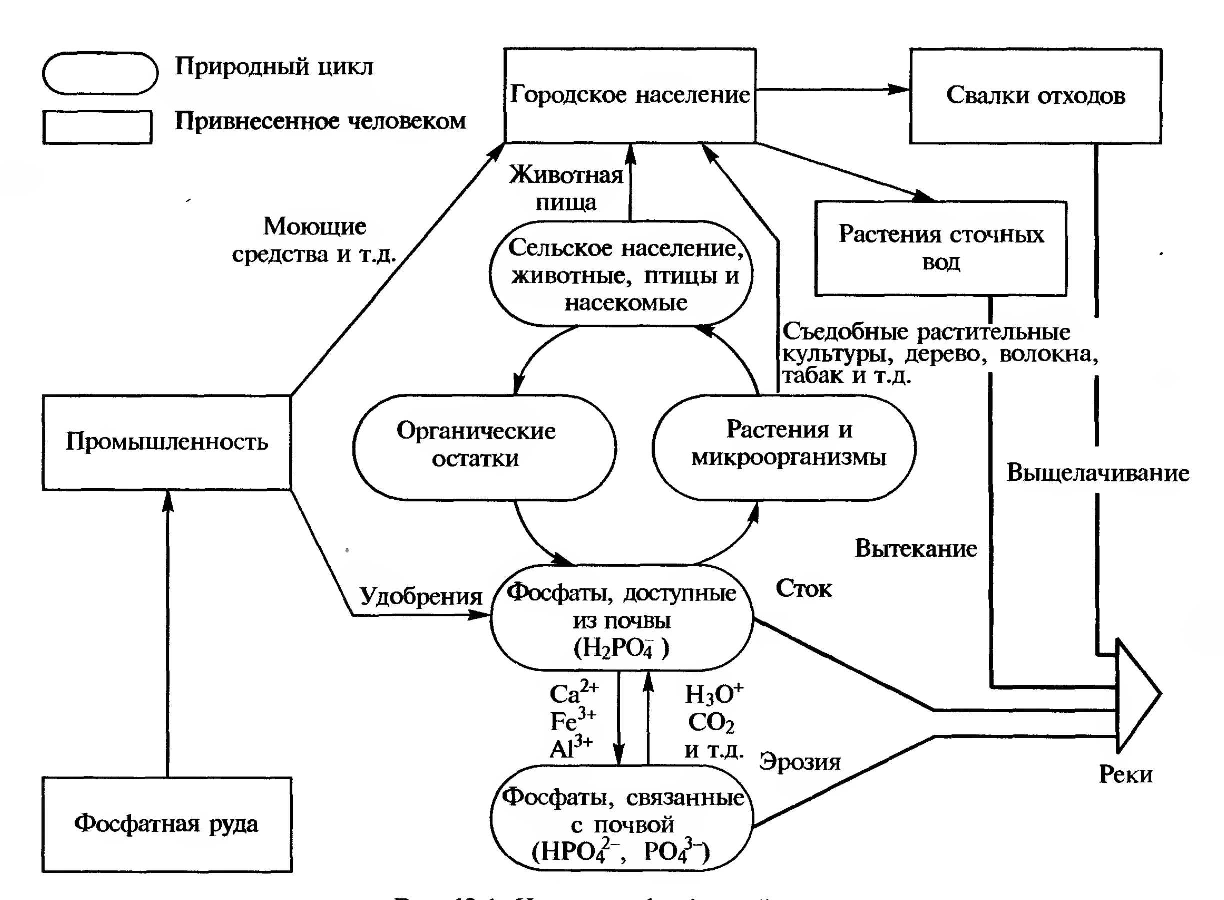


Рис. 12.1. Наземный фосфатный цикл

вод может привести к бурному росту водорослей и высших растений. В результате в водоеме снижается содержание растворенного кислорода, гибнут рыба и другие живые существа, а озера, например, становятся непригодными для использования в качестве мест отдыха и т.д. Это, пусть и ненамеренное, «переудобрение» водоемов и его последствия были названы эвтрофикацией (греч. εὐ, *eu* — хорошо, τρέφειν, *trephein* — питание), она входит отдельным важным пунктом в экологическое законодательство ряда стран. Восстановление заросших озер лучше всего производить добавлением растворимых солей Al^{III} для осаждения фосфатов.

Как было сказано выше, наземный фосфатный цикл связан с водным циклом посредством рек и канализационных систем. По приблизительным оценкам во всем мире ежегодно ~2 млн т фосфатов попадает в море в результате природных процессов и гораздо больше — из-за человеческой деятельности. Например, в Великобритании ежегодно попадает в канализацию ~200 тыс. т фосфатов: 100 тыс. т от моющих средств (в настоящее время снижается), 75 тыс. т от человеческих экскрементов и 25 тыс. т от промышленных процессов. Схема водного фосфатного цикла показана на рис. 12.2. Водный цикл — наиболее быстрый из трех фосфатных циклов и может сделать полный оборот в течение нескольких недель (или даже дней). Первые звенья пищевой цепи — водоросли; эксперименты с радиоактивным ^{32}P (с. 452) показали, что неорганические фосфаты поглощаются водорослями и бактериями в течение первых минут после попадания в водную среду (50% в течение 1 мин, 80% в течение 3 мин). В морях и океанах различные фосфатные анионы образуют нерастворимые неорганические фосфаты, которые постепенно опускаются на дно моря. Таким образом, концентрация фосфатов увеличивается с глубиной (до 1000 м, ниже она остается примерно постоянной); напротив, солнечный свет, который необходим для первичного фотосинтеза в цепи питания, наиболее интенсивен на поверхности, а по мере погружения

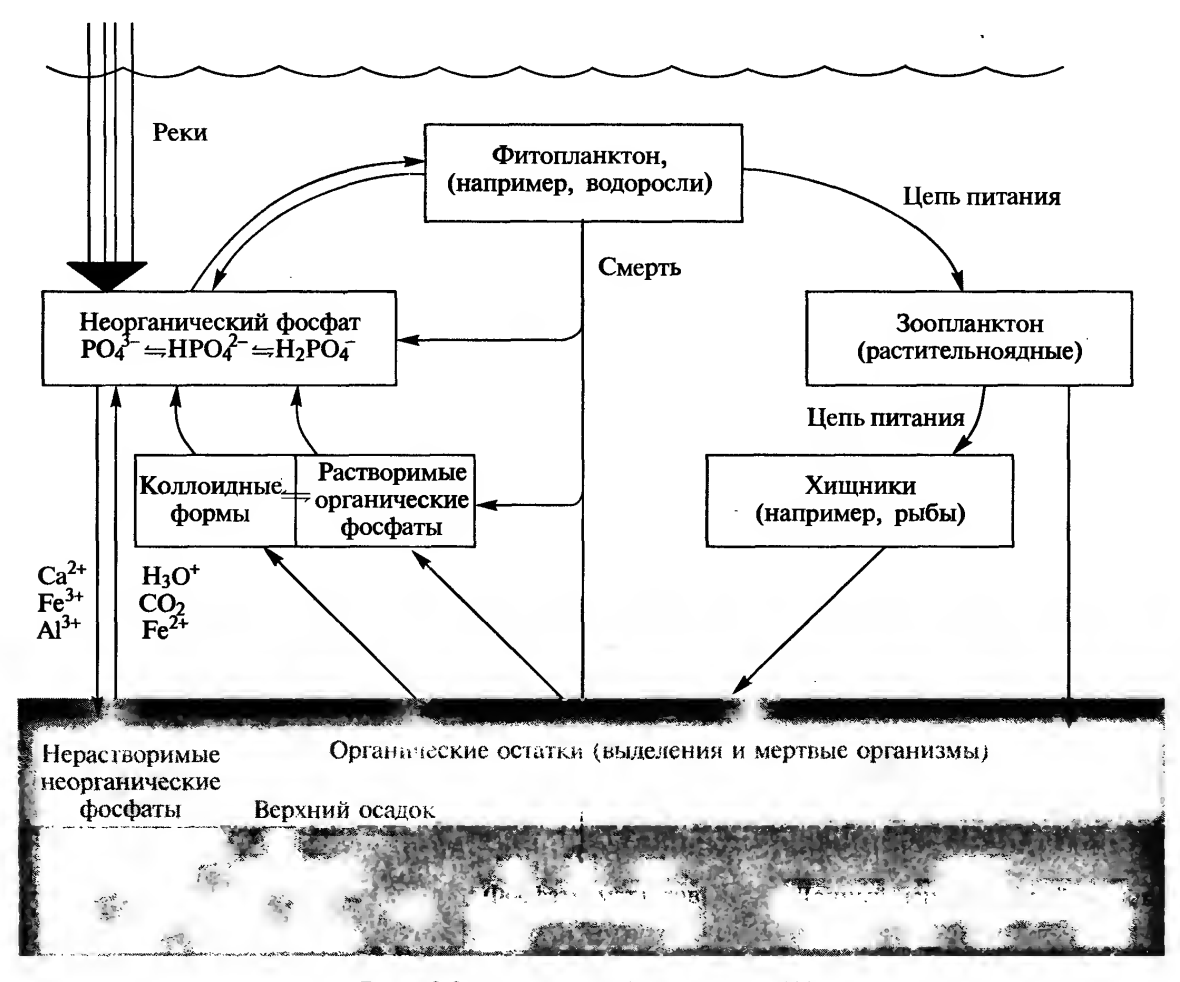


Рис. 12.2. Водный фосфатный цикл [22]

освещенность быстро уменьшается. Важно отметить, что в тех регионах, где более глубокие и богатые фосфатами воды поднимаются на поверхность, наблюдаются наибольшие популяции рыбы. Такие регионы есть в средней части Тихого океана, тихоокеанского побережья обеих Америк, у побережья Аравии и Антарктиды; на их долю приходится только 0,1% поверхности океана, но они обусловливают 50% мировых рыбных ресурсов.

12.2.2. Производство и применение фосфора в виде простого вещества

В течение столетия после открытия основным источником фосфора была моча. Современный процесс, основанный на нагревании фосфоритов с песком и коксом, был предложен Э. Аубертином и Л. Бобликом в 1867 г. и усовершенствован Дж. Ридменом, который предложил использовать электрические печи. Реакции, протекающие в этом процессе, до сих пор не поняты до конца; в целом процесс может быть описан следующим уравнением:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow[1500\,°C]{1400-} 6CaSiO_3 + 10CO + P_4;\ \Delta H = -3060\ кДж/моль\ P_4$$

Добавление кремнезема для образования шлака, что необходимо в крупномасштабном производстве, было предложено Робертом Бойлем в его самых ранних экспериментах. Рассматривают два возможных механизма, не исключено, что они сосуществуют. В первом предполагается, что фосфорит реагирует с расплавленным кремнеземом, давая шлак и P_4O_{10}, который затем восстанавливается углеродом:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 \longrightarrow 6CaSiO_3 + P_4O_{10}$$

$$P_4O_{10} + 10C \longrightarrow 10CO + P_4$$

Согласно второму механизму, фосфат напрямую восстанавливается действием CO, а образовавшийся CaO реагирует с кварцем, образуя шлак:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10CO \longrightarrow 6CaO + 10CO_2 + P_4.$$

$$6CaO + 6SiO_2 \longrightarrow 6CaSiO_3$$

$$10CO_2 + 10C \longrightarrow 20CO$$

В любом случае процесс энергоемкий и требует ~15 МВт·ч на 1 т фосфора (даже при эффективности 90%) (см. дополнение 12.2)

15- -2866

12.2.3. Аллотропные формы фосфора [23]

Фосфор (как C и S) существует в виде различных аллотропных форм, которые отражают разнообразие способов катенации. Известно по крайней мере пять кристаллических полиморфных модификаций и несколько аморфных или стеклообразных форм (см. рис. 12.3). Однако все формы плавятся с образованием одной и той же жидкости, которая состоит из симметричных тетраэдрических молекул P_4 с длиной связи P–P 0,225 нм. Эти же молекулы существуют и в газовой фазе (длина связи P–P 0,221 нм), но при высоких температурах (выше ~800 °C) и низких давлениях P_4 находится в равновесии с двухатомной формой P≡P (длина связи 0,1895 нм). При атмосферном давлении степень диссоциации P_4 на $2P_2$ достигает 50% при ~1800 °C, а степень диссоциации P_2 на 2P достигает 50% при ~2800 °C.

Самая распространенная форма фосфора, которая обычно образуется при конденсации паров или жидкости, — это воскообразная, кубическая белая форма α-P_4 (d = 1,8323 г·см$^{-3}$ при 20 °C). Она же, как это ни парадоксально, является самой летучей, наиболее реакционноспособной и термодинамически наименее устойчивой. Именно медленное окисление паров фосфора над кристаллами, сопровождающееся свечением, дает белому фосфору его самое известное свойство. Действительно, испускание желто-зеленого света при окислении P_4 — один из самых ранних описанных примеров хемилюминесценции, хотя детали механизма этой реакции неизвестны до сих пор. Основные частицы, излучающие в видимой части спектра, вероятно, $(PO)_2$ и HPO; также происходит испускание возбужденными состояниями PO в УФ-области [24]. При –76,9 °C и атмосферном давлении α-форма P_4 переходит в очень похожую белую гексагональную β-форму (d = 1,88 г·см$^{-3}$), возможно, из-за потери ротационного разупорядочения; ΔH (α→β) = –15,9 кДж/моль P_4. Белый фосфор нерастворим в воде, но очень хорошо растворим (в виде P_4) в CS_2 (~880 г на 100 г CS_2 при 10 °C). Он также хорошо растворим в PCl_3, $POCl_3$, жидком SO_2, жидком NH_3, бензоле и несколько менее растворим в других органических растворителях. β-Форма может существовать в твердом виде при температурах до 64,4 °C под давлением 11 600 атм, тогда как α-форма плавится при 44,1 °C. Белый фосфор сильно ядовит, совершенно недопустимо его попадание в пищеварительную систему и дыхательные пути и даже контакт с ко-

Дополнение 12.2. Производство белого фосфора [3, 11, 17]

Типичная современная фосфорная печь (диаметром 12 м) может производить около 4 т в час и затрачивает 67–70 МВт энергии (т.е. 140 000 А при 500 В). Три электрода, каждый массой 60 т, проводят ток. Количество сырья, необходимое для получения 1 т белого фосфора, зависит от его чистоты, но обычно требуется 8 т фосфатной руды, 2 т кремнезема, 1,5 т кокса и 0,4 т электродного угля. Пары фосфора выводятся через верхнюю часть печи вместе с CO и небольшим количеством H_2; пары пропускаются через горячий электростатический осадитель для удаления пыли и затем конденсируются водяными струями при температуре около 70 °C (P_4 плавится при 44,1 °C). Побочный продукт CO используется для дополнительного нагрева.

Большей частью фосфатная руда по своему составу близка к фторапатиту $[Ca_5(PO_4)_3F]$; она содержит 3–4 мас.% фтора. Он реагирует с образованием токсичного и коррозионного SiF_4, который должен быть удален из потока. По стехиометрии фосфатной руды можно предположить, что на каждые 3 моль P_4 образуется ~1 моль SiF_4; но только ~20% фтора реагирует таким образом, остальной остается в шлаке. Тем не менее, так как типичная печь может произвести более 30 000 т фосфора в год, потери потенциально полезного побочного продукта весьма ощутимые (~5000 т SiF_4 ежегодно на одну печь). На некоторых заводах SiF_4 возвращают путем обработки водой и содовой пылью (Na_2CO_3) — образуется Na_2SiF_6, который можно использовать для фторирования питьевой воды.

Другая мешающая примесь в фосфатной руде (1–5%) — это Fe_2O_3, который восстанавливается в печи до «феррофосфора», загрязненной формы Fe_2P. При температуре реакции это плотная жидкость, она опускается ниже шлака; ее можно периодически спускать. Так как каждая тонна феррофосфора содержит ~0,25 т P, это большие потери, но они неизбежны, так как Fe_2O_3 нельзя экономично удалить заранее. Феррофосфор находит незначительное практическое применение, в основном оно связано с его высокой плотностью (~6,6 г·см$^{-3}$). Его добавляют в динамит для взрывных работ, используют в качестве наполнителя в бетоне высокой плотности, а также в радиационной защите ядерных реакторов. Кроме того, он применяется в производстве специальных сортов стали и чугуна, особенно для неискрящих железнодорожных колодочных тормозов. Другой побочный продукт, шлак $CaSiO_3$, имеет малую экономическую ценность и продается в качестве жесткой основы для дорожного асфальта или бетонных смесей; его образуется около 7–9 т на 1 т полученного фосфора.

Мировое производство элементарного фосфора составляет ~1,5 млн т в год. Данные на 1984 год следующие:

Страна	СССР	США	Германия	Голландия	Канада	Франция
кт/год	615	412	95	90	90	39

Страна	Китай	Япония	Мексика	Индия	Южная Африка
кт/год	35	20	10	10	6

Около 80–90% произведенного фосфора снова окисляется до (чистой) фосфорной кислоты (с. 484). Остальное используется для получения оксидов фосфора (с. 469), сульфидов (с. 472), хлоридов и оксохлорида (с. 463), а также фосфорорганических соединений. Небольшое количество превращают в красный фосфор (см. ниже) для использования в качестве зажигательной поверхности для спичек, для пиротехнических устройств, а также в качестве антипирена, т.е. замедляющего горение агента (в полиамидах).

жей. Смертельная доза при попадании внутрь составляет примерно 50 мг.

Аморфный красный фосфор был впервые получен в 1848 г. нагреванием белого P_4 без контакта с воздухом в течение нескольких дней; в настоящее время красный фосфор получают в промышленных масштабах подобным процессом при 270–300 °C. Его плотность выше, чем у белого (~2,16 г·см$^{-3}$), температура плавления намного выше (~600 °C), он значительно менее активен химически; поэтому более безопасен и удобен в обращении и практически нетоксичен. Аморфное вещество может быть превращено в различные кристаллические модификации путем соответствующей термической обработки, как показано в правой части рис. 12.3. Все они, по-видимому, представляют собой высокомолекулярные полимеры, содержащие трехмерные сетки, образованные разрывом одной связи P–P в каждом тетраэдре P_4 и затем связыванием оставшихся субъединиц в цепи или кольца из атомов P, каждый из которых трехкоординирован и имеет пирамидальную конфигурацию, как показано на схеме:

```
    P            P            P
—P< | >P——P< | >P——P< | >P—
    P            P            P
```

Это хорошо иллюстрируется кристаллической структурой фиолетовой моноклинной модификации Гитторфа (d = 2,35 г·см$^{-3}$), которая впервые была получена в 1865 г. путем кристаллизации фосфора в расплавленном свинце. Структура эта чрезвычайно сложна [25] и состоит из групп P_8 и P_9, соединенных поочередно парами атомов P с образованием трубок с пятиугольным поперечным сечением и повторяющейся субъединицей 21P (рис. 12.4). Эти трубки, или сложные цепи, сложены (без прямых

Рис. 12.3. Взаимопревращение различных форм элементарного фосфора (1 кбар = 10^8 Па = 987,2 атм)

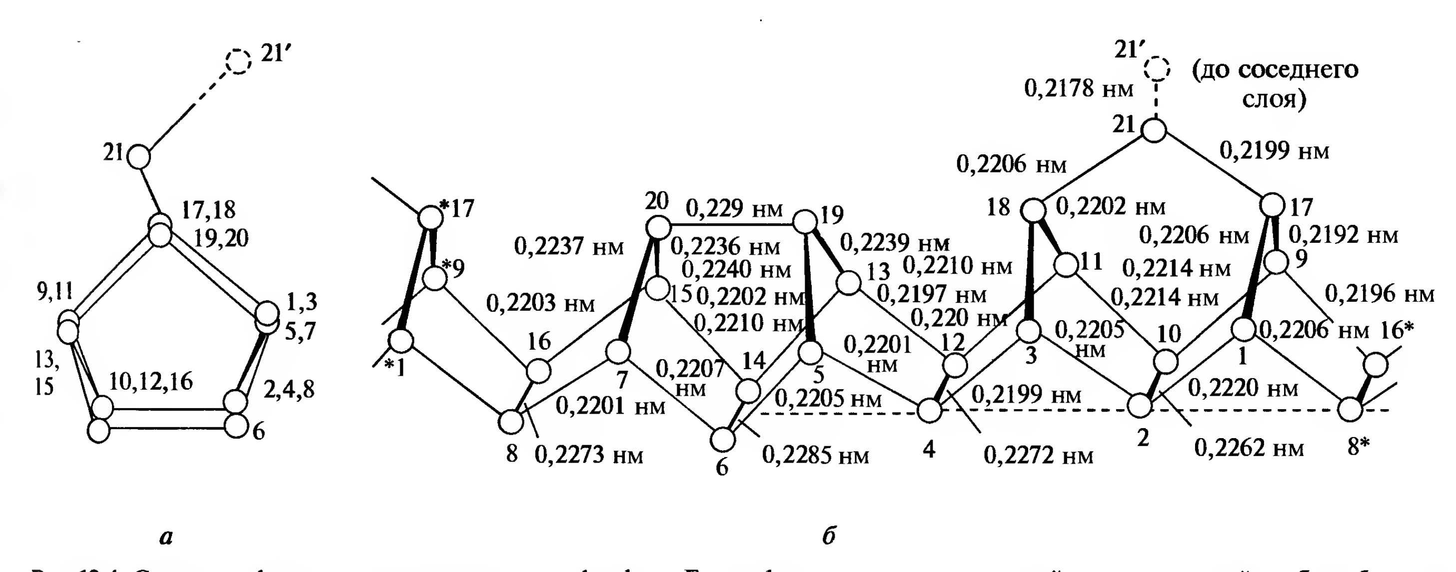


Рис. 12.4. Структура фиолетового моноклинного фосфора Гитторфа: *а* — вид с торца одной пентагональной трубки; *б* — вид сбоку одной трубки (размеры даны в нм)

ковалентных связей) в слои и связаны связями P–P с такими же цепями, которые лежат под прямыми углами к первым цепям в соседнем параллельном слое. Эти пàры параллельных слоев затем складываются в кристалл. Среднее расстояние P–P составляет 0,222 нм (почти такое же, как в P_4), но средний угол P–P–P составляет 101° (вместо 60°).

Черный фосфор, термодинамически самая устойчивая форма этого элемента, был получен в трех кристаллических модификациях и одной аморфной. Степень полимеризации в нем еще выше, чем в красном фосфоре, и соответственно он имеет более высокую плотность (ромбическая форма 2,69, ромбоэдрическая 3,56, кубическая 3,88 $г \cdot см^{-3}$). Ромбическая форма черного фосфора впервые была получена нагреванием белого P_4 до 200 °C под давлением 12 000 атм (П. Бриджмен, 1916 г.). При более высоких давлениях она последовательно превращается в ромбоэдрическую и кубическую формы (см. рис. 12.3). Ромбический черный фосфор (т. пл. ≈610 °C) имеет слоистую структуру, основанную на складчатых гексагональных сетках из 3-координированных атомов P с двумя валентными углами 102° и одним 96,5° (расстояние P–P 0,223 нм). Связь этой формы с ромбоэдрической и кубической показана на рис. 12.5. Сравнение с ромбоэдрическими формами As, Sb и Bi также весьма интересно, оно показывает увеличивающуюся склонность к октаэдрической координации и усиление металлических свойств (с. 515). Черный фосфор — полупроводник, однако на его электрические свойства, вероятно, сильно влияют примеси, вносимые при получении.

12.2.4. Атомные и физические свойства [26]

У фосфора только один стабильный изотоп $^{31}_{15}P$, поэтому (с. 25) его атомная масса известна с большой точностью, она составляет 30,973762(4). Известно 16 радиоактивных изотопов, из которых наиболее важен ^{32}P; его производят в многокилограммовых количествах путем облучения нейтронами $^{32}S(n,p)$ или $^{31}P(n,\gamma)$ в ядерном реакторе. Он является источником β-излучения с периодом полураспада 14,26 сут, E_{max} = 1,709 МэВ и $E_{ср}$ = 0,69 МэВ. Он находит широкое применение в исследовании механизмов реакций, а также в качестве меток. Стабильный изотоп ^{31}P имеет спиновое квантовое число $^1/_2$ и широко используется в спектроскопии ЯМР [27]. Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия используют для определения структуры соединений.

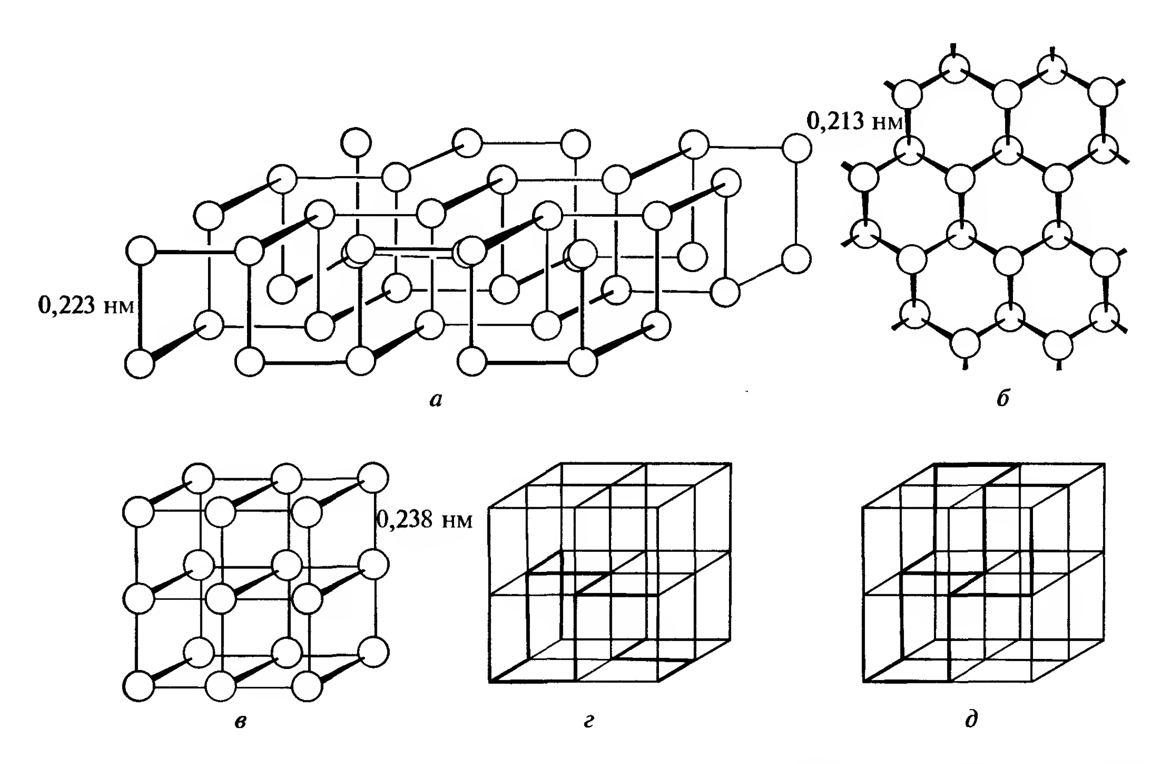


Рис. 12.5. Структуры черного фосфора: *а* — часть одного слоя ромбического фосфора (идеализированная); *б* — ромбоэдрическая форма, часть гексагонального слоя; *в* — кубическая форма, 4 элементарные ячейки; *г* — искажение структуры (*а*) до кубической формы; *д* — искажение структуры (*б*) до кубической формы

В основном состоянии ^{31}P имеет электронную конфигурацию $[Ne]3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ с тремя неспаренными электронами; именно этим, а также наличием низких по энергии вакантных 3*d*-орбиталей объясняется преобладание в химии фосфора степеней окисления III и V. Энергии ионизации, электроотрицательность и атомные радиусы сравниваются с соответствующими величинами для N, As, Sb, и Bi на с. 514. Температура плавления белого фосфора (α-P_4) 44,1 °C (или 44,25 °C для сверхчистого), температура кипения 280,5 °C, давление паров 0,122 мм рт. ст. при 40 °C. Белый фосфор — изолятор с удельным сопротивлением $\sim 10^{11}$ Ом · см при 11 °C; диэлектрическая проницаемость равна 4,1 (при 20 °C) и показатель преломления n_D (29,2 °C) составляет 1,8244. Теплота сгорания P_4 до P_4O_{10} –2971 кДж · моль$^{-1}$ и теплота перехода в аморфный красный фосфор –29 кДж/моль P_4.

12.2.5. Химические свойства и стереохимия

Спонтанная хемилюминесцентная реакция белого фосфора с влажным воздухом — первое наблюдавшееся свойство этого элемента, от него происходит само название «фосфор» (с. 444); температура самопроизвольного воспламенения на воздухе ~35°. Как уже было сказано (с. 450), реакционная способность фосфора существенно зависит от рассматриваемой аллотропной формы, увеличение катенации в полимерных красной и черной формах значительно снижает и реакционную способность, и растворимость. Предпочтительность для фосфора этих форм по сравнению с газообразной двухатомной молекулой P_2 (в чем проявляется его коренное отличие от азота) можно объяснить относительной прочностью тройных и одинарных связей для двух элементов. Достоверные значения трудно получить, но общепринятые величины таковы:

E(N≡N), кДж на моль N	946	E(P≡P), кДж на моль P	490
E(>N–N<), кДж на моль N	159 (или 296)	E(>P–P<), кДж на моль P	200
Соотношение	5,95 (или 3,20)	Соотношение	2,45

Очевидно, что для азота тройная связь предпочтительнее, так как ее энергия более чем в три раза выше энергии одинарной связи, тогда как для фосфора энергия тройной связи менее чем в три раза превышает энергию одинарной связи, поэтому аллотропные формы с тремя одинарными связями на атом P более устойчивы, чем молекула с тройной связью.

Фосфор образует бинарные соединения со всеми элементами, кроме Sb, Bi и благородных газов. Он самопроизвольно реагирует с O_2 и галогенами при комнатной температуре, причем смесь очень быстро разогревается. Сера и щелочные металлы также активно взаимодействуют с фосфором при нагревании; фосфор непосредственно соединяется со всеми металлами (кроме Bi, Hg, Pb), часто с раскалением смеси (например, Fe, Ni, Cu, Pt). Белый фосфор (но не красный!) легко реагирует с нагретыми водными растворами, давая самые разные продукты (с. 460, 478), так же он ведет себя и со многими другими водными и неводными реагентами.

Стереохимия и тип связывания атомов P очень разнообразны, что станет ясно далее: известно по крайней мере 14 вариантов координационной геометрии этого элемента с КЧ до 9, хотя наиболее часто встречаются значения КЧ 3, 4, 5 и 6. Некоторые типичные варианты координационной геометрии представлены в табл. 12.2 и на рис. 12.6. Многие из этих соединений подробнее рассматриваются в следующих разделах.

Большая склонность атомов P к катенации, т.е. образованию цепей, колец и кластеров P_n, уже отмечалась при обсуждении аллотропии (с. 449–452). Эти группировки и им подобные встречаются также в структурах фосфидов металлов (с. 457), полифосфанов (с. 460) и органополифосфанов (с. 504). Более того, нейтральные или заряженные группировки P_n (n = 2–6, 10) могут выступать в качестве лигандов [42–44], как и изолированные атомы P в анионах типа $[(\mu_6\text{-}P)\{Os(CO)_3\}_6]^-$ [40] и других структурах, показанных в нижней части рис. 12.6. Два десятилетия назад практически ничего не было известно об этом аспекте химии фосфора, но теперь эта область бурно развивается и значительный скачок, произошедший в последние годы в данном направлении, позволяет обсудить проблему в целом.

Группа P_2 изоэлектронна этину (т. 2, с. 272), N_2 (с. 389–391) и As_2. Она является интересным лигандом с несколькими хорошо описанными типами координации, показанными на рис. 12.7. Первое соединение, содержащее лиганд P_2, — $[\{Co(CO)_3\}_2(\mu,\eta^2\text{-}P_2)]$ — выделили в виде красного масла в 1973 г., оно, очевидно, было аналогично уже известным комплексам алкинов и As_2 — $[\{Co(CO)_3\}_2\{\mu,\eta^2\text{-}(CR)_2\}]$ и $[\{Co(CO)_3\}_2(\mu,\eta^2\text{-}As_2)]$. Оно было получено реакцией $Na[Co(CO)_4]$ с PCl_3 или PBr_3 в тетрагидрофуране. Наличие тетраэдраноподобного ядра (рис. 12.7,*а*) было подтверждено рентгеноструктурным анализом

Таблица 12.2. Стереохимия фосфора

КЧ	Геометрия	Примеры
0	–	P(г) — в равновесии с P_2(г) выше 2200 °C
1	–	P_2(г) — в равновесии с P_4(г) выше 800 °C; HC≡P; FC≡P; MeC≡P (с. 504)
2	Угловая [28] (изогнутая)	$HP=CH_2$ [29], $[P(CN)_2]^-$ [30], $[\{C_6H_4S(NR)C\}_2P]^+X^-$ (с. 506), *цикло*-C_5H_5P, 2,4,6-$Ph_3C_5H_2P$; $Me_3P=PCF_3$; анион P_7^{3-} [31] (изоэлектронен P_4S_3) в Sr_3P_{14}; анион P_{11}^{3-} в Na_3P_{11}; диазафосфолы [32]
3	Плоская	$[PhP\{Mn(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2\}_2]$ [33], $[(\text{флуоренил})=P\{=C(SiMe_3)_2\}]^-$ [33a]
	Пирамидальная	P_4, PH_3, PX_3, P_4O_6, $[PhP\{Co(CO)_4\}_2]$ [34]
4	Тетраэдрическая	PH_4^+, Cl_3PO, P_4O_{10}, PO_4^{3-}, полифосфаты, MP (тип цинковой обманки, M=B, Al, Ga, In); $[Co_3(CO)_9(\mu_3\text{-}PPh)]$ [35], $[(P_4)Ni\{(Ph_2PCH_2CH_2)_3N\}]$ [36]; многие комплексы PR_3 и т.д. с атомами металлов
	Локальная C_{2v}	PBr_4^-, $[PBr_2(CN)_2]^-$ [37], $[\mu(\eta^3\text{-}P_3)\{Ni(triphos)\}_2]^{2+}$ [38]
5	Тригонально-бипирамидальная	PF_5, PPh_5
	Квадратно-пирамидальная	$[Co_4(CO)_8(\mu\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}PPh)_2]$, $[Os_5(CO)_{15}(\mu_4\text{-}POMe)]$ [39]
6	Октаэдрическая	PF_6^-, PCl_6^-, MP (тип NaCl, M = La, Sm, Th, U и т.д.)
	Тригонально-призматическая	Rh_4P_3, Hf_3P_2 (также содержит атомы P, окруженные семью и восьмью атомами M), $[(\mu_6\text{-}P)\{Os(CO)_3\}_6]^-$ [40]
	Неправильная (4+2)	$[Co_6(CO)_{14}(\mu\text{-}CO)_2P]^-$
7	Одношапочная тригонально-призматическая	Ta_2P, Hf_2P (содержит атомы P, окруженные семью, восьмью и девятью атомами M)
8	Кубическая	M_2P (тип антифлюорита (с. 120), M = Ir, Rh)
	Двухшапочная тригонально-призматическая	Hf_2P
9	Трехшапочная тригонально-призматическая	M_3P (M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zr, Nb, Ta) M_2P (тип $PbCl_2$, M = Fe, Co, Ru)
	Одношапочная квадратно-антипризматическая	$[Rh_9(CO)_{21}P]^{2-}$ [41]

родственного производного PPh_3 $[Co_2(CO)_5(PPh_3)\cdot(\mu,\eta^2\text{-}P_2)]$ [45]. Прямое взаимодействие P_4 с подходящими карбонильными, циклопентадиенильными или алкоксильными производными Cr, Mo, W и т.д. дает широкий спектр таких соединений P_2, действующего как четырехэлектронный донор. Во всех этих соединениях две вершины ML_n имеют по 15 электронов (т.е. $d^{10}+5e$, как и у фосфора в 15-й группе), например $\{Cr(Cp)(CO)_2\}$ [46] $\{Mo(Cp)(CO)_2\}$, $\{W(py)(OPr^i)_2(\mu\text{-}OPr^i)\}$ [47] и т.д., где $Cp=\{\eta^5\text{-}C_5H_5\}$ или одно из его производных. Если атомы в вершинах располагают 14 или 16 электронами, ядро принимает более открытую конфигурацию «бабочки» (рис. 12.7,*б*) без прямой связи металл–метал, например $[\{Ni(Et_2PCH_2CH_2PEt_2\}_2\cdot(\mu,\eta^2\text{-}P_2)]$ [48] и его $\{Ni(PEt_3)_2\}$- и $\{Pt(PEt_3)_2\}$-аналоги. Возможна также дополнительная передача электронных пар от одного или обоих атомов P другим атомам металла; при этом образуются такие соединения, как $[Cr_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_4(\mu,\eta^2\text{-}P_2)\cdot\{M(CO)_5\}_{1\text{ или }2}]$ (M = Cr, Mo, W) (см. рис. 12.7,*в*, *г*) [49]. В этих соединениях группа P_2 выступает в качестве 6- или 8-электронного донора, соединяя мостиком соответственно 3 или 4 атома металла. (См. далее (с. 457) примеры бис-P_2, т.е. псевдо-P_4-комплексов.)

Лиганд *цикло*-P_3 может координироваться по типу η^1, η^2 или η^3, как схематически показано на рис. 12.8,*а–в* [42, 50]. Каждый из трех атомов P в комплексе на рис. 12.8,*б* может иметь дополнительную присоединенную группу ML_n, что превращает лиганд *цикло*-P_3 в μ_2-, μ_3- или μ_4-мостик. Более открытая структура известна в биядерном катионе $[(triphos)Ni\{P_3Pt(PPh_3)_2\}]^+$, где triphos = 1,1,1-трис-(дифенилфосфинометил)этан $\{CH_3C(CH_2PPh_2)_3\}$ [42]. Координация по типу η^1 и η^2 (рис. 12.8,*а*) была обнаружена совсем недавно (в $[\{(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2\cdot Fe\text{–}P\}_3Cr(CO)_4]$ [50]), но η^3-координация (рис. 12.8,*б*) известна с 1976 г, когда было найдено, что один из основных продуктов реакции между P_4 и $[Co_2(CO)_8]$ — бледно-желтое высокореакционноспособное твердое вещество $[Co(CO)_3(\eta^3\text{-}P_3)]$ [51]. В настоящее время известны и другие примеры с Co, Rh, Ir и изоэлектронными катионными металическими центрами с Ni, Pd, Pt. Металлы из групп с меньшими номерами требуют большей

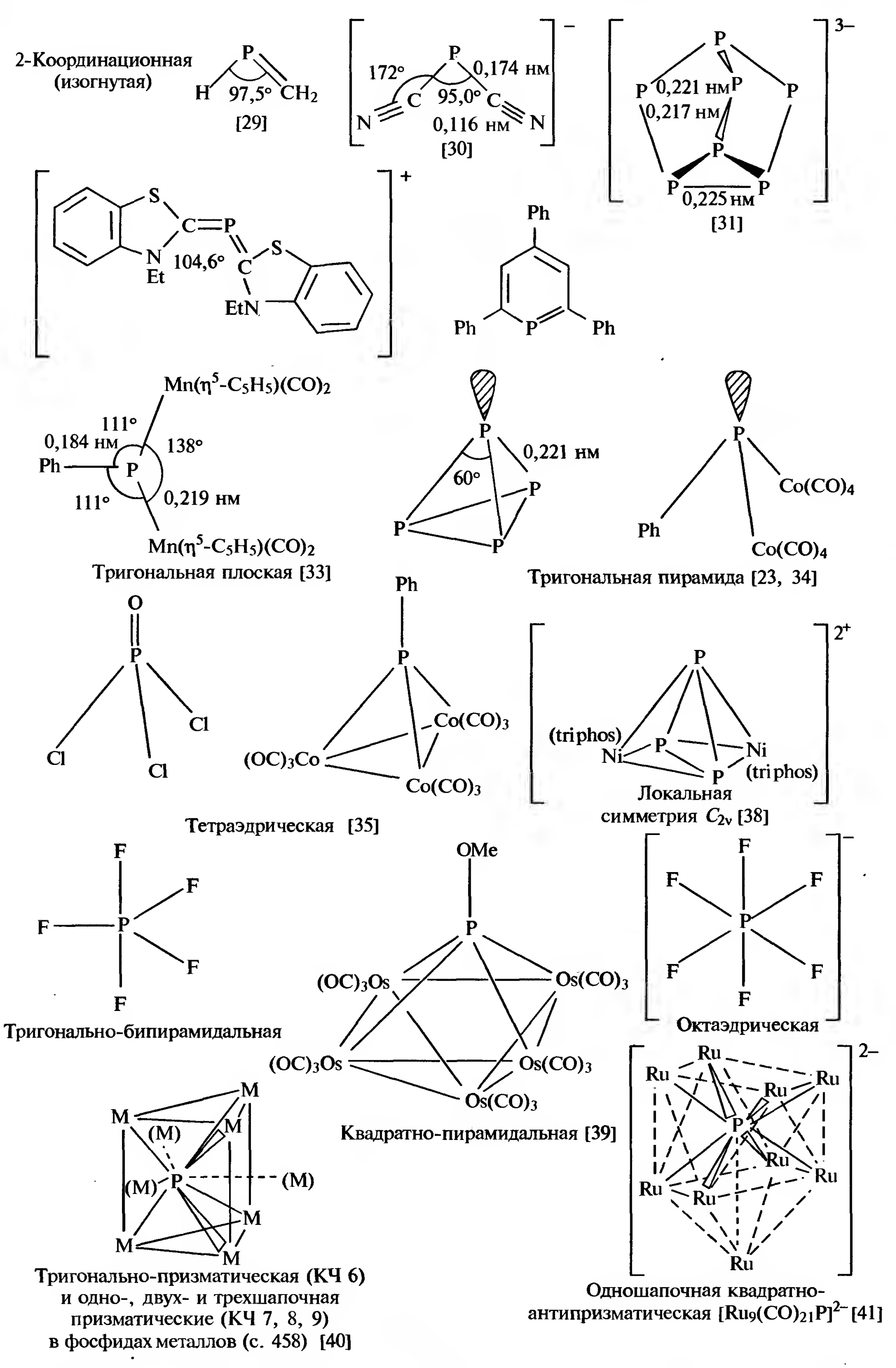


Рис. 12.6. Схематическое изображение некоторых типов координационной геометрии фосфора

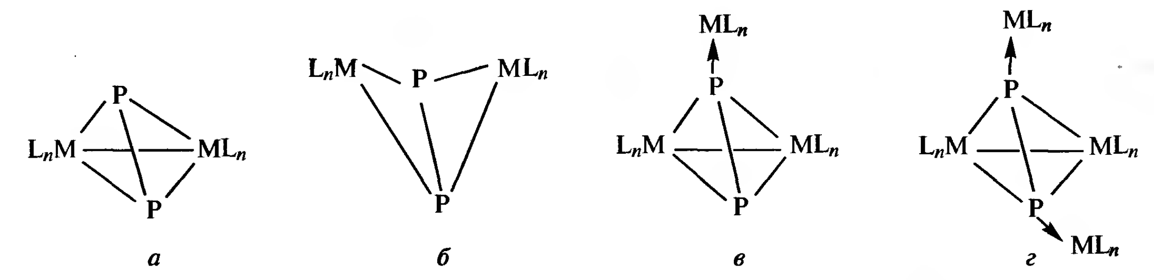


Рис. 12.7. *а* — (μ,η^2-P_2) как 4-электронный донор по отношению к 15-электронным вершинам ML_n; *б* — (μ,η^2-P_2) как 4-электронный донор по отношению к 14- или 16-электронным ML_n; *в* — тройной мостик (μ_3,η^2-P_2), формально 6-электронный донор; *г* — четверной мостик (μ_4,η^2-P_2), 8-электронный донор

Рис. 12.8. *а* — *цикло*-P_3 как η^1- и η^2-донор (см. текст). *б* — *цикло*-P_3 как η^3-донор; возможно также η^1-связывание с одним, двумя или тремя дополнительными атомами металла. *в* — *бис*-η^3-Связывание *цикло*-P_3 с координированными центрами $M(L_n)$. *г* — Более открытая η^2,η^3-координация P_3 с атомами разных металлов, например M = {Ni(triphos)}$^+$, M′ = {$Pt(PPh_3)_2$} (см. текст)

подачи электронов от присоединенных к ним лигандов для достижения 15-электронной конфигурации, изолобальной атому P в P_4, например {$Mo(\eta^5$-$C_5Me_5)(CO)_2$}. Биядерная η^3,η^3-координация *цикло*-P_3 (рис. 12.8,*в*) и его гомологи с As_3 широко изучались Л. Саккони и др. в начале 1980-х гг. [38, 42, 43].

Как лиганд P_4 может принимать различные геометрические формы [42, 43], включая тетраэдр, плоский цикл P_4 (квадрат и трапеция) и плоскую зигзагообразную цепь. В принципе, тетраэдрический кластер P_4 может присоединяться по типу η^1, η^2 и η^3, хотя обнаружены только первые два варианта (рис. 12.9,*а*, *б*). (Стоит отметить, однако, граневую η^3-координацию в комплексе тетрависмута $[(CO)_4Fe(\mu_4,\eta^3$-$Bi_4)\{Fe(CO)_3\}_3]^{2-}$ [52].) Первый пример комплекса с η^1-координацией — неустойчивое красно-коричневое соединение $[\{Fe(CO)_4\}_3(\mu_3$-$P_4)]$, полученное в 1977 г. реакцией P_4 с $Fe_2(CO)_9$ в бензоле при комнатной температуре [53]: одна вершина тетраэдра P_4 η^1-координирована с одной из групп {$Fe(CO)_4$}, тогда как противоположные ребра кластера P_4 связаны по типу η^2 с двумя другими группами {$Fe(CO)_4$}.

Первый η^1-P_4 комплекс, изученный методом рентгеноструктурного анализа, — это $[(\eta^3$-$np_3)Ni(\eta^1$-$P_4)]$ [54], образующийся в прямой реакции белого P_4 с комплексом Ni^0 $[Ni(\eta^4$-$np_3)]$ в ТГФ при 0 °C, где $np_3 = N(CH_2CH_2PPh_2)_3$. Результат координации — небольшое удлинение тетраэдра; связи $P_{осн}$–$P_{верш}$ = 0,220 нм, $P_{осн}$–$P_{осн}$ = 0,209 нм (ср. с 0,221 нм в α-P_4). Вариант координации η^2-P_4 встречается во многих комплексах Rh, Ir и т.д., например $[RhCl(\eta^2$-$P_4)\cdot(PPh_3)_2]$ [55], образующийся в результате взаимодействия P_4 с $[RhCl(PPh_3)_3]$ в дихлорметане при –78 °C. Координированное ребро практически перпендикулярно плоскости {$RhClL_2$} и удлиняется на

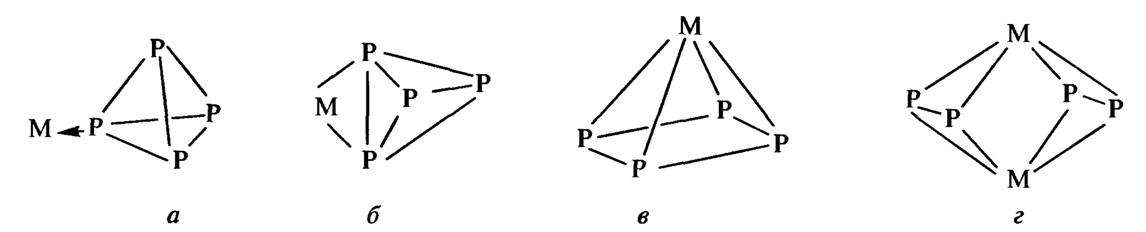


Рис. 12.9. Схематическое изображение различных типов координации: *а* — η^1-P_4; *б* — η^2-P_4; *в* — η^4-*цикло*-P_4; *г* — $(\mu,\eta^2$-$P_2)_2$ (см. текст)

0,025 нм (до 0,2462 нм), тогда как другие расстояния P–P практически не меняются по сравнению с некоординированным P_4 [56].

Квадратный плоский *цикло*-P_4 присутствует как лиганд в $[Nb(\eta^5\text{-}C_5H_3Bu^t_2\text{-}1,3)(CO)_2(\eta^4\text{-}P_4)]$ [57] и в соответствующем танталовом аналоге [58]. Эти соединения образуются в процессе УФ фотолиза P_4 с $[M(Cp^*)(CO)_4]$, квадратно-пирамидальная *нидо*-структура кластера MP_4 (рис. 12.9,*в*) согласуется с его 14 $(2n+4)$ скелетными электронами (с. 159). Расстояния P–P в компланарном лиганде P_4 в интервале 0,214–0,218 нм для комплекса Nb, расстояние Nb–P_4(центр) составляет 0,142 нм и углы P–P–P в основании равны 92,6° и 88,4°. В комплексе Ta расстояния P–P равны 0,215–0,217 нм. Побочный продукт реакции фотолиза — *бис*-(P_2)-комплекс $[\{Ta(C_5H_3Bu^t_2)(CO)(\mu,\eta^2\text{-}P_2)\}_2]$ (рис. 12.9,*г*), в котором расстояние P–P составляет 0,212 нм в каждом лиганде P_2 и 0,357 нм между копланарными P_2-лигандами. Известно несколько подобных биядерных бис-(P_2)-комплексов, включая Rh/Rh-, Nb/Ta- и Ta/Co-комплексы [58].

Еще более открытая конфигурация у зигзагообразной цепи P_4, показанной на рис. 12.10,*а* [59]. Она была обнаружена в двухзарядном анионе темно-красного кристаллического соединения $[Li(dme)_3]^+_2 \cdot [(SiMe_3)\{Cr(CO)_5\}_2P\text{–}P\text{=}P\text{–}P\{Cr(CO)_5\}_2(SiMe_3)]^{2-}$, которое было получено взаимодействием $Li[P(SiMe_3)_2 \cdot \{Cr(CO)_5\}]$ с $BrCH_2CH_2Br$ в 1,2-диметоксиэтане (dme). Межатомные расстояния P–P 0,2219 нм и P=P 0,2025 нм отражают указанные порядки связей.

Поскольку *цикло*-P_5 и *цикло*-P_6 можно считать изоэлектронными C_5H_5 и C_6H_6, их появление в качестве лигандов не было неожиданностью, однако недавний синтез и изучение таких комплексов было тем не менее значительным достижением [43]. Типичные примеры: $[Mn(CO)_3(\eta^5\text{-}P_5)]$ [60] (образован действием KP_5 на $[Mn(CO)_5Br]$ в диметилформамиде при 155 °C); $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\mu\text{:}\eta^5,\eta^5\text{-}P_5) \cdot Fe(\eta^5\text{-}C_5Me_4R)]$ [43] для *цикло*-P_5 (рис. 12.10,*б*), $[\{Mo(\eta^5\text{-}C_5Me_5\}_2(\mu\text{:}\eta^5,\eta^5\text{-}P_6)]$ [43] для плоского *цикло*-P_6 (рис. 12.10,*в*). Известно также несколько *цикло*-As_5 и -As_6 аналогов. В комплексе $[\{Ti(\eta^5\text{-}C_5Me_5\}_2 \cdot (\mu\text{:}\eta^3,\eta^3\text{-}P_6)]$ складчатое P_6-кольцо имеет конформацию кресла, так что ядро кластера в целом имеет геометрию искаженного куба [61].

Самый сложный описанный P_n-лиганд — это удивительная μ_5-гексадентатная частица P_{10} в $[\{Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2\}_5P_{10}]$ (см. [62]).

12.3. Соединения фосфора

12.3.1. Фосфиды [63–65]

Фосфор образует стабильные бинарные соединения почти с каждым элементом периодической системы; соединения с металлами называются фосфидами. Как и в случае боридов (с. 145), стехиометрия фосфидов чрезвычайно разнообразна. Типичные формулы: M_4P, M_3P, $M_{12}P_5$, M_7P_3, M_2P, M_7P_4, M_5P_3, M_3P_2, M_4P_3, M_5P_4, M_6P_5, MP, M_3P_4, M_2P_3, MP_2, M_3P_7, M_2P_5, MP_3, M_3P_{11}, M_3P_{14}, MP_5, M_3P_{16}, M_4P_{26}, MP_7, M_2P_{16} и MP_{15}. Многие металлы (например, Ti, Ta, W, Rh) образуют пять или шесть фосфидов, а у никеля их известно по крайней мере восемь (Ni_3P, Ni_5P_2, $Ni_{12}P_5$, NiP_2, Ni_5P_4, NiP, NiP_2 и NiP_3). Известны также тройные и более сложные фосфиды металлов.

Основной препаративный способ получения фосфидов (метод Фарадея) состоит в нагревании металла с соответствующим количеством красного фосфора при высокой температуре в инертной атмосфере (или в запаянной трубке, из которой выкачан воздух):

$$nM + mP \xrightarrow{\text{нагревание}} M_nP_m$$

Альтернативный путь (метод Андрё) — это электролиз расплавов солей, например фосфатов щелочных металлов, с добавлением соответствующих оксидов или галогенидов металлов:

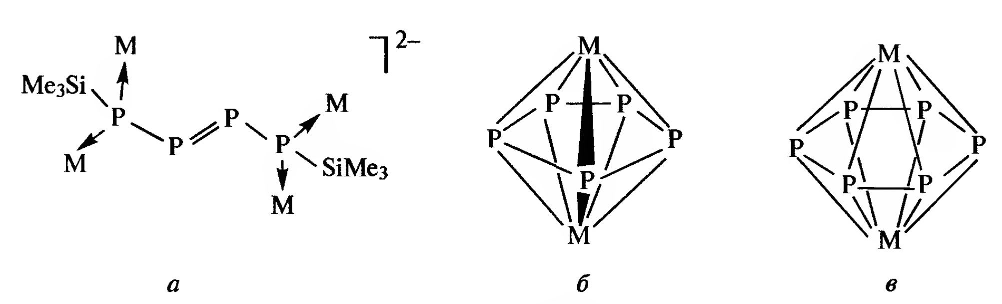


Рис. 12.10. *а* — Зигзагообразная цепь P_4, M = $\{Cr(CO)_5\}$; *б* — η^5-*цикло*-P_5, M — разные центры; *в* — η^6-*цикло*-P_6, M — разные центры (см. текст)

$\{(NaPO_3)_n/NaCl/WO_3\}$ (расплав) $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ W_3P

Изменение силы тока, напряжения и состава электролита часто приводит к образованию фосфидов с разной стехиометрией. Более частные методы (но не менее важные в конкретных случаях) таковы:

а) реакция PH_3 с металлами, галогенидами или сульфидами металлов, например:

$$PH_3 + 2Ti \xrightarrow{800\,^\circ C} Ti_2P$$

$$2PH_3 + 3Ni(O_2CMe)_2 \xrightarrow{H_2O} Ni_3P_2 + 6HOAc \xrightarrow[\text{реакция}]{\text{дальнейшая}} Ni_5P_2$$

б) восстановление фосфатов, таких как апатит, углеродом при высокой температуре, например:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C \xrightarrow{1200\,^\circ C} Ca_3P_2 + 8CO$$

в) взаимодействие фосфидов металлов с металлами или фосфором, приводящее к продукту с другой стехиометрией, например:

$$Th_3P + Th \xrightarrow{900\,^\circ C} 4ThP$$

$$4RuP + P_4(г) \xrightarrow{650\,^\circ C} 4RuP_2$$

$$4IrP_2 \xrightarrow[\text{(низкое давление)}]{1150\,^\circ C} 2Ir_2P + 1^1/_2P_4(г)$$

Фосфиды во многом напоминают бориды (с. 145), карбиды (с. 280) и нитриды (с. 391) металлов, для них существуют те же трудности в классификации и описании природы связей. Возможно, наименее спорная классификация по стехиометрии, т.е.: а) фосфиды с высоким содержанием металла ($M : P > 1$); б) монофосфиды ($M : P = 1$); в) фосфиды с высоким содержанием фосфора ($M : P < 1$).

а) *Фосфиды с высоким содержанием металла* обычно представляют собой твердые, хрупкие, тугоплавкие материалы с металлическим блеском, высокой тепло- и электропроводностью, высокой термической устойчивостью и общей химической инертностью.

Фосфор часто имеет тригонально-призматическую координацию и окружен шестью атомами M, встречается окружение из 7, 8, или 9 атомов металла (см. рис. 6.7 на с. 147 и рис. 12.6). Многие фосфиды кристаллизуются в структуре антифлюорита M_2P, где атом P имеет кубическую координацию восьмью атомами металла. Детали каждой конкретной структуры зависят преимущественно от стерического фактора, т.е. соотношения размеров атомов.

б) *Монофосфиды* кристаллизуются в различных структурных типах в зависимости от стерического фактора и от электронных эффектов. Так, фосфиды металлов 13-й группы имеют структуру цинковой обманки (сфалерита, т. 2, с. 531) с тетраэдрической координацией атомов P, тогда как у SnP структура типа NaCl (с. 230) с октаэдрической координацией P. У VP гексагональная структура типа NiAs (с. 520) с тригонально-призматической координацией изолированных атомов P атомами V; у MoP гексагональная структура типа WC (см. с. 282), в которой и W, и P имеют тригонально-призматическое окружение из атомов другого сорта. Встречаются и более сложные расположения атомов, например [65]:

- TiP, ZrP, HfP — половина атомов P имеет октаэдрическую координацию, половина — тригонально-призматическую;
- MP (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ru, W) — искаженная тригонально-призматическая координация атомов P атомами M плюс два довольно коротких контакта с атомами P в соседних тригональных призмах, таким образом выстраивается бесконечная цепь из атомов P; NiP — подобная структура, но более искаженная, в которой атомы P сгруппированы попарно, а не в цепи. (или же изолированы, как в VP)

в) *Фосфиды с высоким содержанием фосфора* обычно имеют более низкие температуры плавления и намного худшую термическую устойчивость по сравнению с фосфидами первых двух типов. Они чаще относятся к полупроводникам, а не к проводникам и демонстрируют увеличение катенации атомов P (ср. с боридами с высоким содержанием бора, с. 147). Частицы P_2 встречаются в FeP_2, RuP_2, и OsP_2 (тип марказита, т. 2, с. 36), длина связи P–P 0,217 нм. Плоские кольца P_4 (квадратные или прямоугольные) найдены в некоторых соединениях с общей формулой MP_3 (M = Co, Ni, Rh, Pd, Ir), длина связи P–P обычно составляет 0,223 нм в квадратном кольце RhP_3. Известны также структуры, в которых атомы P образуют цепи (PdP_2, NiP_2, CdP_2, BaP_3), двойные цепи ($ZnPbP_{14}$, $CdPbP_{14}$, $HgPbP_{14}$) или слои (CuP_2, AgP_2, CdP_4); в последних трех фосфидах слои образованы сочленением складчатых 10-членных колец из атомов P, а атомы металла занимают пустоты. Структура $MPbP_{14}$ с двойными цепочками родственна структуре фиолетового фосфора (с. 451).

Более электроположительные элементы 1-й и 2-й групп и лантаниды образуют фосфиды с некоторой долей ионной связи. Уже упоминались Na_3P_{11} и Sr_3P_{14} (с. 454), к другим частично ионным фосфидам относятся M_3P (M = Li, Na), M_3P_2 (M = Be, Mg, Zn, Cd), MP (M = La, Ce) и Th_3P_4. Однако

было бы заблуждением считать их ионными соединениями аниона P^{3-}, поскольку в них все-таки существует значительное металлическое или ковалентное взаимодействие. Такие частично ионные соединения легко гидролизуются водой с образованием PH_3.

Недавние широкие исследования с помощью рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР ^{31}P продемонстрировали невероятное разнообразие *конъюнкто*-полифосфидов с квази-ионными кластерными структурами [66, 67]. Так, обнаружилось, что желтое вещество Li_3P_7 (которое было известно с 1912 г.) и его аналоги от Na до Cs содержат кластер P_7^{3-}, показанный схематично на рис. 12.11,*а*). Этот кластер можно считать производным тетраэдра P_4 (с. 449), полученным путем воображаемого внедрения трех дважды связанных частиц P^- (ср. со структурой P_4S_3, с. 473, с которой данный кластер полностью изоэлектронен). Замещение P на As приводит к образованию ряда родственных анионов $[P_{7-x}As_x]^{3-}$, $x = 1–5$, (6?) [68], As_7^{3-} также известен для Na, Rb, Cs. Катенация кластеров P_7^{3-}, как показано на рис. 12.11,*б*, приводит к стехиометрии $M^+P_7^-$. Повторяющаяся единица $=P_8=$, которая родственна сегменту структуры аллотропной формы Гитторфа (с. 451), показана на рис. 12.11,*в*. Более сложный кластер обнаружен в желтых (оранжевых) соединениях $(M^+)_3P_{11}^{3-}$ (рис. 12.11,*г*): можно считать, что P_{11}^{3-} состоит из двух аксиальных тетраэдров PP_3, соединенных центральным «поясом» из трех дважды связанных атомов P^-, так что последовательность кластерных плоскостей содержит соответственно 1, 3, (3), 3, 1 атомов фосфора.

Могут быть построены еще более сложные *конъюнкто*-полифосфидные анионы, со стехиометрией P_{16}^{2-}, P_{21}^{3-}, P_{26}^{4-} (рис. 12.12,*а*, *б*, *в*) [66, 67]. Эти структуры родственны с фрагментом $=P_8=$ (рис. 12.11,*в*) и с фосфором Гитторфа (рис. 12.4) и могут рассматриваться как лестницы из атомов P с чередующимися ступеньками P–P и P(P^-)P, закрытыми с каждого конца образующей цикл частицей P(P^-). Расстояния P–P и углы PPP почти такие же, как можно было ожидать. Эти кластерные анионы и те, что были упомянуты ранее, могут быть частично или полностью протонированы (см. следующий раздел); они также встречаются в нейтральных органополифосфанах (с. 461).

Совершенно другая структура была совсем недавно обнаружена в красно-коричневом фосфиде Ca_5P_8, полученном прямым сплавлением металлического Ca и красного P в нужном соотношении в корундовом тигле при 1000 °C [69]. Структура состоит из катионов Ca^{2+} и анионов P_8^{10-}, причем последние принимают заторможенную конформацию этана. (Стоит отметить, что P^+ изолобален C, а P^{2-} изолобален H, так что $C_2H_6 = [(P^+)_2(P^{2-})_6] = P_8^{10-}$.) Внутреннее расстояние P–P 0,2301 нм, концевые расстояния 0,2149–0,2169 нм, внутренние углы PPP равны 104,2–106,4°, внешние углы равны 103,4–103,7°.

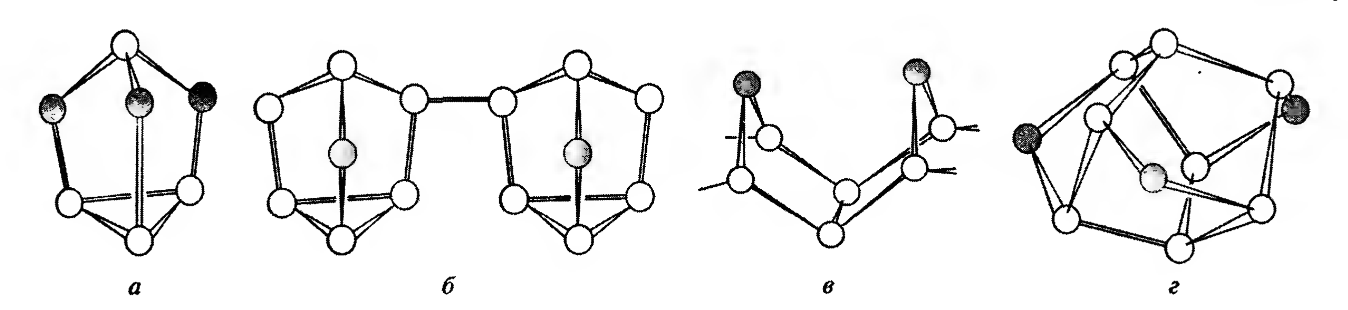


Рис. 12.11. Схематическое изображение полициклических полифосфидных анионов (белые кружки — P, серые кружки — P^-): *а* — P_7^{3-}; *б* — $(P_7^-)_x$; *в* — $(P_8^{2-})_x$; *г* — P_{11}^{3-}

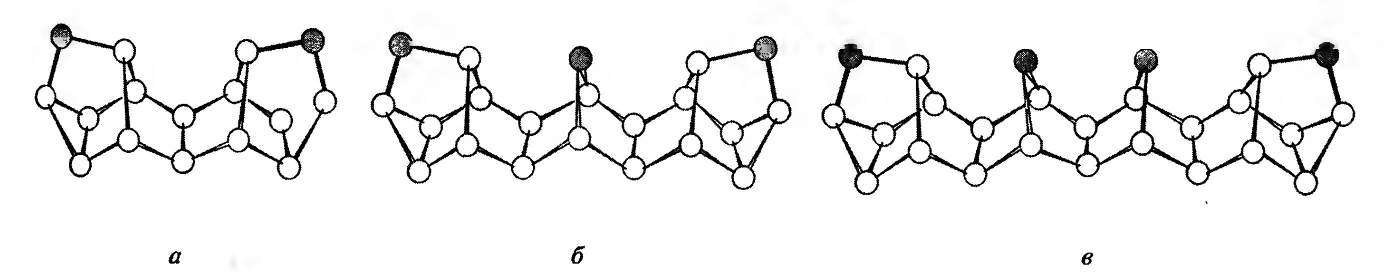


Рис. 12.12. Схематическое изображение структур: *а* — P_{16}^{2-}; *б* — P_{21}^{3-}; *в* — P_{26}^{4-} (белые кружки — P, серые кружки — P^-)

Фосфиды имеют небольшое промышленное значение. «Феррофосфор» производится в больших масштабах как побочный продукт производства P_4 и его применение уже было отмечено (с. 450). Фосфор также широко используется в качестве добавки (легирующего элемента) в чугуне и стали и для улучшения обрабатываемости меди. Монофосфиды элементов 3-й группы — ценные полупроводники (с. 242), Ca_3P_2 — важный ингредиент в некоторых морских сигнальных ракетах, так как его взаимодействие с водой дает самовоспламеняющиеся фосфины. Фосфиды Nb, Ta, и W, напротив, ценятся за их инертность, особенно за устойчивость к окислению при очень высоких температурах, хотя они и чувствительны к действию кислот-окислителей и пероксидов.

12.3.2. Фосфин и его производные

Самый устойчивый гидрид фосфора — фосфин (фосфан) PH_3. Это первое соединение в гомологическом ряду ациклических P_nH_{n+2} ($n = 1–9$), члены которого по мере увеличения цепи стремительно теряют термическую устойчивость, хотя P_2H_4 и P_3H_5 все-таки были выделены в чистом виде. Существует еще десять нестабильных гомологических рядов: P_nH_n ($n = 3–10$), P_nH_{n-2} ($n = 4–12$), P_nH_{n-4} ($n = 5–13$) и т.д., вплоть до P_nH_{n-18} ($n = 19–22$) [67]; все они склонны к образованию циклических и конденсированных полифосфанов за счет открытых цепных структур. Было идентифицировано и описано около 85 фосфанов, их структура изучена с помощью спектроскопии ЯМР и других методов. Однако лишь немногие из них были получены в чистом виде из-за трудностей, связанных с термической неустойчивостью, легким диспропорционированием соединений, их чувствительностью к действию света и высокой химической активностью [67, 70, 71]. Фосфоран PH_5 никогда не был ни получен, ни даже обнаружен, несмотря на многочисленные попытки; тем не менее HPF_4, H_2PF_3 и H_3PF_2 недавно были подробно изучены [72, 73].

Фосфин PH_3 — чрезвычайно ядовитый, химически активный, бесцветный газ со слабым чесночным запахом при концентрациях выше $2 \cdot 10^{-4}$ об.%. По термической устойчивости он занимает среднее положение между аммиаком (с. 395) и арсином (с. 519). Существует несколько удобных способов его получения.

1. Гидролиз фосфидов металлов, таких как AlP или Ca_3P_2; метод пригоден даже для 10-мольных количеств, выход почти количественный:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \longrightarrow 2PH_3 + 3Ca(OH)_2$$

2. Пиролиз фосфористой кислоты при 205–210 °С; при этих условиях выход фосфина составляет 97%, а при более высоких температурах реакция может идти более сложным путем (с. 477)

$$4H_3PO_3 \xrightarrow{200\,°C} PH_3 + 3H_3PO_4$$

3. Щелочной гидролиз PH_4I (для получения очень чистого фосфина):

$$P_4 + 2I_2 + 8H_2O \longrightarrow 2PH_4I + 2HI + 2H_3PO_4$$

$$PH_4I + KOH(aq) \longrightarrow PH_3 + KI + H_2O$$

4. Восстановление PCl_3 с помощью $LiAlH_4$ или LiH:

$$PCl_3 + LiAlH_4 \xrightarrow{Et_2O,\ <0\,°C} PH_3 + ...$$

$$PCl_3 + 3LiH \xrightarrow{\text{нагревание}} PH_3 + 3LiCl$$

5. Щелочной гидролиз белого фосфора (промышленный процесс):

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O \longrightarrow PH_3 + 3KH_2PO_2$$

Фосфин, как и предполагалось, имеет пирамидальное строение; длина связи P–H 0,142 нм, угол H–P–H составляет 93,6 °С (см. с. 521). Другие физические свойства: температура плавления –133,5 °С, температура кипения –87,7 °С, дипольный момент 0,58 Д, теплота образования $\Delta H^\circ_{обр}$ = –9,6 кДж · моль$^{-1}$ (неточно), средняя энергия связи P–H 320 кДж · моль$^{-1}$. Изменение свободной энергии (при 25°С) для реакции $^1/_4$ P_4(α-белый) + $^3/_2H_2$(г) = PH_3(г) составляет –13,1 кДж · моль$^{-1}$, т.е. эти элементы стремятся к связыванию, хотя реакция протекает весьма незначительно, если водород не возбужден фотолитически или при помощи электрической дуги[1]. Частота инверсии молекулы фосфина в 4000 раз меньше частоты инверсии молекулы аммиака (с. 394); причина в значительно более высоком барьере инверсии для PH_3 (~155 кДж · моль$^{-1}$, для аммиака 24,7 кДж · моль$^{-1}$).

Фосфин плохо растворим в воде при атмосферном давлении, но лучше растворим в органических

[1] По другим данным ΔH и ΔG для этой реакции положительны. См., например, справочник «Термические константы веществ». Вып. III. Изд. Ан СССР. М., 1968 или «Химическая энциклопедия. Т. 5. М., 1998. — *Прим. перев.*

растворителях, особенно в CS_2 и в CCl_3CO_2H. Ниже приведены некоторые типичные значения:

Растворитель (T, °C)	H_2O (17)	CH_3CO_2H (20)	C_6H_6 (22)
Растворимость, мл PH_3(г) на 100 мл растворителя	26	319	726
Растворитель (T, °C)	CS_2 (21)	CCl_3CO_2H	
Растворимость, мл PH_3(г) на 100 мл растворителя	1025	1590	

Примечание: 1 мл PH_3(г) ≈1,5 мг.

Водные растворы нейтральны, склонность к протонированию или депротонированию у PH_3 крайне мала:

$$PH_3 + H_2O \rightleftharpoons PH_2^- + H_3O^+; \quad K_a = 1{,}6 \cdot 10^{-29}$$

$$PH_3 + H_2O \rightleftharpoons PH_4^+ + OH^-; \quad K_b = 4 \cdot 10^{-28}$$

Однако в жидком аммиаке фосфин растворяется с образованием $NH_4^+PH_2^-$, а с калием в том же растворителе дает KPH_2. Фосфин также реагирует с жидким HCl, образуя малорастворимый $PH_4^+Cl^-$, который взаимодействует далее с BCl_3, при этом получается PH_4BCl_4. Известны соответствующие бромиды, а также PH_4I.

Фосфин легко взаимодействует как лиганд со многими кислотами Льюиса, образуя типичные координационные соединения: $[BH_3(PH_3)]$, $[BF_3(PH_3)]$, $[AlCl_3(PH_3)]$, $[Cr(CO)_2(PH_3)_4]$, $[Cr(CO)_3(PH_3)_3]$, $[Co(CO)_2(NO)(PH_3)]$, $[Ni(PF_3)_2(PH_3)_2]$ и $[CuCl(PH_3)]$. Более подробно о комплексах PH_3 см. в дополнении 12.3. Другим аспектам химии фосфина посвящено много обзоров [74].

Фосфин — сильный восстановитель: многие соли металлов восстанавливаются до металлов, а PCl_5 — до PCl_3. Чистый газ воспламеняется на воздухе при температуре ~150 °C, но при наличии следов P_2H_4 способен и к самопроизвольному воспламенению:

$$PH_3 + 2O_2 \longrightarrow H_3PO_4$$

При нагревании с серой фосфин дает сероводород и смесь сульфидов фосфора. Возможно, самая важная для промышленности реакция — гидрофосфорилирование формальдегида в водном растворе соляной кислоты:

$$PH_3 + 4HCHO + HCl \longrightarrow [P(CH_2OH)_4]Cl$$

Образующийся тетракис(гидроксиметил)фосфонийхлорид — основной ингредиент карбамидоформальдегидных и меламиноформальдегидных смол для производства огнестойких хлопчатобумажных тканей.

Из других гидридов фосфора наиболее изучен дифосфан (дифосфин) P_2H_4. Его лучше всего получать обработкой CaP ледяной водой, очищенной от кислорода [71]. Пропускание PH_3 через электрический разряд с напряжением 5–10 кВ — альтернативный метод получения дифосфана в небольших количествах. P_2H_4 — бесцветная, летучая жидкость (т. пл. –99 °C), термически неустойчивая даже при температурах ниже комнатной, медленно разлагается водой. Давление паров дифосфана при 0 °C составляет 70,2 мм рт. ст.; частичное разложение не позволяет точно определить температуру кипения (экстраполяция дает 63,5 °C); $d \approx 1{,}014$ г · см$^{-3}$ при 20 °C. Методом электронографии в газовой фазе установлена *гош*-(C_2)-конфигурация с длиной связей P–P 0,222 нм, P–H 0,145 нм и углом H–P–H 91,3°, хотя колебательная спектроскопия указывает на *транс*-(C_{2h})-конфигурацию в твердой фазе. Эти результаты интересно сравнить с данными для галогенидов P_2X_4 на с. 465.

Следующий член гомологического ряда ациклических P_nH_{n+2} — это P_3H_5, т.е. PH_2PHPH_2, бесцветная жидкость, которая может храниться в темноте при –80 °C в течение нескольких дней [67, 71]. Это соединение можно получить диспропорционированием ($2P_2H_4 \longrightarrow P_3H_5 + PH_3$), но его трудно очистить, потому что оно само легко диспропорционирует и химически активно, например:

$$2P_3H_5 \longrightarrow P_4H_6 + P_2H_4,$$

$$P_3H_5 + P_2H_4 \longrightarrow P_4H_6 + PH_3$$

Тетрафосфан(6) P_4H_6 существует в виде равновесной смеси двух структурных изомеров $H_2PPHPHPH_2$ (*n*) и $P(PH_2)_3$ (*i*) и реагирует с P_3H_5 при –20 °C в соответствии с формальным уравнением

$$P_4H_6 + P_3H_5 \longrightarrow 2PH_3 + P_5H_5, \text{ т.е. } \textit{цикло}\text{-}(PH)_5$$

Все члены ряда *цикло*-P_nH_n (n = 3–10) были обнаружены методом масс-спектрометрии в продуктах термолиза P_2H_4 [70].

Полициклические полифосфаны чаще всего получают прямым протонированием соответствующих полифосфидных анионов (см. рис. 12.11 и 12.12) с помощью HX, хотя существуют и другие пути. Так, обработка P_7^{3-} дает P_7H^{2-}, $P_7H_2^-$ и P_7H_3 путем последовательного протонирования трех дважды связанных частиц P^-. Алкильные производ-

Дополнение 12.3. Фосфин и его производные в роли лигандов [7, 75–78]

Известно множество разнообразных 2-координационных соединений фосфора(III); их способность выступать в роли лигандов широко изучалась; получаемые результаты помогали уточнить наше понимание устойчивости и реакционной способности многих координационных комплексов. Наиболее хорошо изучены PH_3, PF_3 (с. 463), PCl_3 (с. 464), PR_3 (R=алкил), PPh_3 и $P(OR)_3$, а также многие «смешанные» лиганды, такие как Me_2NPF_2, $PMePh_2$ и др., и многие полидентатные (хелатообразующие) лиганды типа $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ и т.д.

Во многих комплексах PF_3 и PPh_3 напоминают CO (т. 2, с. 266); на этом основании ранее полагали, что на их способность к связыванию влияют не только те факторы (с. 191), которые воздействуют на стабильность $\sigma(P \rightarrow M)$-взаимодействия (с участием неподеленной пары на атоме P^{III} и свободной орбитали на атоме M), но еще и возможность синергического π-дативного связывания за счет «несвязывающих» пар d_π-электронов металла и «вакантной» $3d_\pi$-орбитали атома P. Однако не ясно, в какой степени σ- и π-связи усиливают друг друга и наблюдается ли такое усиление вообще; более современные способы описания основаны на методе МО, который использует все (σ и π) орбитали подходящей симметрии фосфиновой и металлсодержащей частей комплекса.

С той степенью надежности, насколько можно вычленить влияние σ- и π-связывания и стерических (см. ниже) факторов на стабильность связей металл–фосфор, приняты следующие последовательности:

σ-связывание: $PBu^t_3 > P(OR)_3 > PR_3 \approx PPh_3 > PH_3 > PF_3 > P(OPh)_3$
π-связывание: $PF_3 > P(OPh)_3 > PH_3 > P(OR)_3 > PPh_3 \approx PR_3 > PBu^t_3$
Стерическое взаимодействие: $PBu^t_3 > PPh_3 > P(OPh)_3 > PMe_3 > P(OR)_3 > PF_3 > PH_3$

Часто стерические факторы доминируют, особенно в случае объемных лигандов, и их влияние на ход многих реакций является основным. Один из способов оценки «размера» лиганда (чтобы учесть, насколько он влияет на образование связи) — это определение конического угла Толмана (1970 г.), т.е. угла конуса (у атома металла), очерченного вандерваальсовскими радиусами групп, присоединенных к атомам P. Этот угол, конечно, зависит от реального расстояния между атомами M и P. Для конкретного случая комплексов никеля, для которых стандартное значение Ni–P принято равным 0,228 нм, рассчитанные значения конического угла следующие:

Лиганд	PH_3	PF_3	$P(OMe)_3$	$P(OEt)_3$	PMe_3	$P(OPh)_3$	PCl_3
Конический угол	87°	104°	107°	109°	118°	121°	125°
Лиганд	PEt_3	PPh_3	PPr^i_3	PBu^t_3	$P(o\text{-}MeC_6H_4)_3$	$P(mes)_3$	
Конический угол	132°	145°	160°	182°	195°	212°	

Объемные третичные фосфиновые лиганды оказывают и стерическое, и электронное влияние при формировании комплексов (так как увеличение объема заместителя на атоме P увеличивает валентные углы, а это, в свою очередь, можно считать усилением «*p*-характера» неподеленной пары электронов на атоме P). Так, объемные ди-*трет*-бутилфосфины PBu^t_2R (R — алкил или арил) повышают вероятность таких особенностей комплексообразования, которые не предъявляют больших стерических требований (например, образование гидридов, координационная ненасыщенность на металлическом центре и даже стабилизация необычных степеней окисления типа Ir^{II}). По тем же причинам они предпочитают вступать в реакции внутреннего C- или O-металлирования. Действительно, металлирование C–H и C–P связей координированных третичных фосфинов можно считать примером внутримолекулярного окислительного присоединения; эти реакции имеют важное значение при интерпретации механизмов гомогенных и гетерогенных каталитических процессов [79].

Следует также отметить реакции ортометаллирования (ортофенилирования) многих комплексов арилфосфинов PAr_3 и арилфосфитов $P(OAr)_3$ с металлами платиновой группы в особенности, например:

$$[RuClH\{P(OPh)_3\}_4] \underset{H_2}{\xrightleftharpoons{\text{нагревание } (-H_2)}} (PhO)_2\overline{PO{-}C_6H_4{-}Ru}\,Cl\{P(OPh)_3\}$$

ные более устойчивы, чем исходные полициклические фосфаны. Алкильные производные дают много примеров элегантного решения сложных конформационных проблем с помощью спектроскопии ЯМР [67, 70].

12.3.3. Галогениды фосфора

Фосфор образует три ряда галогенидов — P_2X_4, PX_3 и PX_5. Все 12 соединений существуют, хотя по поводу PI_5 имеются значительные сомнения [80].

Таблица 12.3. Некоторые физические свойства бинарных галогенидов фосфора

Соединение	Физическое состояние при 25 °С	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Расстояние P–X, нм	Угол X–P–X, градусы
PF_3	Бесцветный газ	−151,5	−101,8	0,156	96,3
PCl_3	Бесцветная жидкость	−93,6	76,1	0,204	100
PBr_3	Бесцветная жидкость	−41,5	173,2	0,222	101
PI_3	Красные гексагональные кристаллы	61,2	Разлагается выше 200 °С	0,243	102
P_2F_4	Бесцветный газ	−86,5	−6,2	0,159 (P–P 0,228)	99,1 (F–P–P 95,4)
P_2Cl_4	Бесцветная маслянистая жидкость	−28	–	–	–
P_2Br_4	?	–	~180 (с разлож.)	–	–
P_2I_4	Красные триклинные игольчатые кристаллы	125,5	Разлагается	0,248 (P–P 0,221)	102,3 (I–P–P 94,0)
PF_5	Бесцветный газ	−93,7	−84,5	0,153 (экв.) (P–P 0,158) (акс.)	120 (экв.-экв.) 90 (экв.-акс.)
PCl_5	Грязновато-белые тетрагональные кристаллы	167	160 (сублим.)	См. текст	
PBr_5	Красновато-желтые ромбоэдрические кристаллы	<100 (с разлож.)	106 (с разлож.)	См. текст	
PI_5?	Черно-коричневые кристаллы	41	–	См. [80]	

Известны многочисленные смешанные галогениды PX_2Y и PX_2Y_3, а также различные псевдогалогениды $P(CN)_3$, $P(CNO)_3$, $P(CNS)_3$ и их смешанные галогенидные производные. Эти соединения образуют длинные ряды, на которых удобно наблюдать влияние постепенного замещения на различные свойства. Особенно интересны пентагалогениды: они образуют мостик между ионными и ковалентными соединениями, так как существуют в различных структурных формах в зависимости от природы галогена, агрегатного состояния или полярности растворителя. Некоторые субгалогениды, такие как P_4X_2 и P_7X_3, и некоторые интересные полигалогениды типа PBr_7 и PBr_{11} также хорошо изучены. Физические свойства бинарных галогенидов представлены в табл. 12.3. Тройные (смешанные) галогениды имеют свойства, промежуточные по отношению к свойствам родственных бинарных галогенидов.

Тригалогениды фосфора

Все четыре тригалогенида — летучие и химически активные соединения с пирамидальными молекулами. Фторид лучше всего получать действием CaF_2, ZnF_2 или AsF_3 на PCl_3, а другие галогениды образуются при прямом галогенировании элемента. PF_3 не имеет цвета и запаха, не дымит на воздухе, но очень вреден из-за образования комплекса с гемоглобином крови (ср. с CO, т. 2, с. 428). Он почти так же токсичен, как и фосген $COCl_2$. Сходство PF_3 и CO как лигандов было впервые отмечено Дж. Чаттом [81], в настоящее время известно много комплексов с переходными металлами [82], например $[Ni(CO)_n(PF_3)_{4-n}]$ (n = 0–4), $[Pd(PF_3)_4]$, $[Pt(PF_3)_4]$, $[CoH(PF_3)_4]$, $[Co_2(\mu\text{-}PF_2)_2(PF_3)_6]$ и т.д. Такие комплексы могут быть получены реакциями обмена лигандов, фторированием комплексов PCl_3, прямой реакцией PF_3 с солями металлов или даже прямой реакцией PF_3 с металлами при повышенных температуре и давлении.

Трифторид PF_3, в отличие от других тригалогенидов фосфора, медленно гидролизуется водой, давая фосфористую кислоту и HF:

$$PF_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HF$$

Эта реакция идет намного быстрее в щелочных растворах, а в разбавленных растворах $KHCO_3$ образуется промежуточная монофторфосфористая кислота:

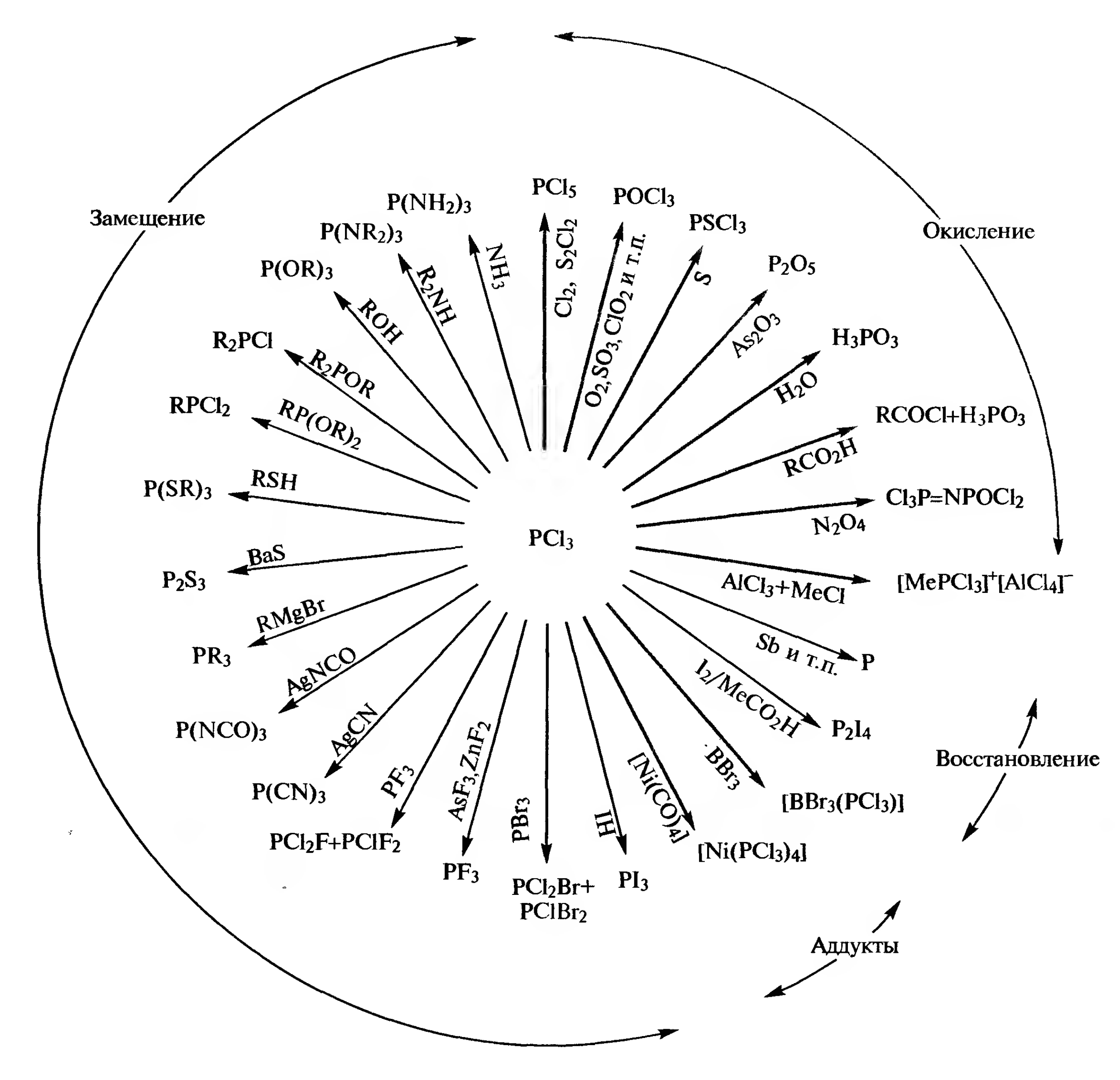
$$PF_3 + 2H_2O \xrightarrow{2\%\ aq\ KHCO_3} O{=}PH(OH)F + 2HF$$

Трихлорид PCl_3 — самый важный галогенид фосфора и производится промышленно в больших масштабах[2)] прямым хлорированием фосфора, сус-

[2)] Мировое производство превышает 300 тыс. т в год; из этого количества на долю США приходится ~155 тыс. т, на Западную Европу ~115 тыс. т и на Японию ~35 тыс. т.

пензированного в предварительно полученном PCl_3. Реакция проводится при кипячении с обратным холодильником с постоянным отводом образовавшегося PCl_3. PCl_3 участвует в самых разных реакциях замещения, как показано на диаграмме, и служит основным источником фосфорорганических соединений. Особенно следует отметить PR_3, PR_nCl_{3-n}, $PR_n(OR)_{3-n}$, $(PhO)_3PO$ и $(RO)_3PS$. Многие из этих соединений производятся в количестве тысяч тонн в год, применяются они в качестве добавок к маслам, пластификаторов, антипиренов, добавок к горючему и промежуточных веществ в синтезе инсектицидов [83]. PCl_3 легко окисляется до производных фосфора(V) — PCl_5, $POCl_3$ и $PSCl_3$. При действии As_2O_3 он окисляется до P_2O_5, однако это не промышленный способ синтеза (с. 471) Трихлорид фосфора дымит на влажном воздухе и гидролизуется (и окисляется) водой легче, чем трифторид. С холодным N_2O_4 (–10 °C) он вступает в любопытную реакцию «окислительного объединения» с образованием $Cl_3P{=}N{-}POCl_2$, плавящегося при 35,5 °C; (обратите внимание на два разных 4-координированных атома P^V) [84]. Трихлорид фосфора широко используется для превращения спиртов в RCl и карбоновых кислот в RCOCl. Кроме того он восстанавливается до P_2I_4 действием иода и образует координационные комплексы с кислотами Льюиса типа BX_3 и Ni^0.

Трииодид PI_3 начинают использовать как мощный и разносторонний деоксигенирующий агент [85]. Например, растворы PI_3 в CH_2Cl_2 при комнатной (или более низкой) температуре превращают сульфоксиды RR′SO в органические сульфиды; селеноксиды RR′SeO — в селениды, альдоксимы RCH=NOH — в нитрилы, а первичные нитроалканы RCH_2NO_2 — в нитрилы; и все это с высокими



выходами (75–92%). Образование нитрилов RCN в последних двух реакциях требует присутствия триэтиламина в дополнение к трииодиду фосфора.

Тетрагалогениды дифосфора и другие низшие галогениды фосфора

Физические свойства P_2X_4, насколько они известны, представлены в табл. 12.3. В заметных количествах P_2F_4 был впервые получен в 1966 г. с использованием очень эффективного метода соединения двух PF_2-групп при комнатной температуре и пониженном давлении:

$$2PF_2I + 2Hg \xrightarrow{\text{выход } 86\%} P_2F_2 + Hg_2I_2$$

Соединение гидролизуется до F_2POPF_2, который также можно получить напрямую с хорошим выходом взаимодействием O_2 и P_2F_4.

Тетрахлорид P_2Cl_4 можно синтезировать (с низким выходом) пропусканием электрического разряда через смесь PCl_3 и H_2 при пониженном давлении или действием микроволнового разряда на PCl_3 при давлении 1–5 мм рт. ст. Соединение медленно разлагается при комнатной температуре на PCl_3 и нелетучее твердое вещество; а в щелочном растворе гидролизуется, давая смесь эквимолярных количеств P_2H_4 и $P_2(OH)_4$.

Соединение P_2Br_4 плохо изучено, считается, что оно образуется путем малопонятной реакции в системе C_2H_4–PBr_3–Al_2Br_6 [86]. Напротив, P_2I_4 — самый устойчивый и наиболее легко образующийся из тетрагалогенидов; он получается при прямом взаимодействии I_2 и красного фосфора при 180 °С или при взаимодействии I_2 и белого фосфора в растворе CS_2; также он может быть синтезирован восстановлением PI_3 красным фосфором или PCl_3 — иодом. Рентгеноструктурный анализ показал, что молекулы P_2I_4 принимают центросимметричную *транс*-форму (C_{2h}) (см. N_2H_4, с. 401, N_2F_4, с. 411). Взаимодействие P_2I_4 с серой в CS_2 дает $P_2I_4S_2$, который, вероятно, имеет симметричную структуру:

$$\begin{array}{ccccc} I & & & & S \\ & \searrow & & \nearrow\!\!\!\nearrow & \\ I\text{—} & P & \text{—} & P & \text{—}I \\ & \swarrow\!\!\!\swarrow & & \searrow & \\ S & & & & I \end{array}$$

Однако большинство реакций P_2I_4 заканчиваются разрывом связи P–P, например с бромом образуется $PBrI_2$ с 90%-ным выходом. Гидролиз дает различные фосфины и оксокислоты фосфора вместе с небольшим количеством гипофосфорной (фосфорноватой) кислоты $(HO)_2(O)PP(O)(OH)_2$.

Методом спектроскопии ЯМР ^{31}P недавно было обнаружено несколько тройных тетрагалогенидов дифосфора $P_2X_nY_{4-n}$ (X, Y = Cl, Br, I) в растворах CS_2 [87]. Установлено также, что в растворе CS_2 взаимодействие P_4 с половиной моль-эквивалента Br_2 дает не только P_2Br_4, но и небольшие количества соединений с молекулами типа «бабочка»: *экзо,экзо*-P_4Br_2 и *экзо,эндо*-P_4Br_2. Их структуру можно представить, если вообразить, что в тетраэдре P_4 молекулой Br_2 «разрезана» одна связь P–P (ср. со структурой B_4H_{10} (с. 152), который также является соединением с 22 валентными электронами). Молекулы P_4BrCl и P_4Cl_2 были обнаружены при хлорировании бромидного раствора с использованием Me_3SnCl. Среди продуктов начальных реакций были P_7Br_3 и P_7I_3, которые структурно родственны P_7H_3 (с. 461). Ни один из этих новых субгалогенидов не был выделен в чистом виде [87].

Пентагалогениды фосфора

Эти соединения представляют значительный теоретический и стереохимический интерес из-за разнообразия их структур; PCl_5 также служит важным химическим реагентом. Так, PF_5 — молекулярное соединение со стереохимически нежесткими молекулами (см. ниже); PCl_5 — молекулярный в газовой фазе, ионный в кристаллической фазе $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$, в растворе либо молекулярный, либо диссоциированный на ионы (в зависимости от природы растворителя). PBr_5 — также ионный в твердом состоянии, но существует в виде $[PBr_4]^+[Br]^-$, а не $[PBr_4]^+[PBr_6]^-$. Пентаиодид не обнаружен [80] (возможно, он существует в виде $PI_3 \cdot I_2$, но точно не в виде $PI_4^+I^-$, как изначально утверждалось [88]).

Пентафторид PF_5 — термически устойчивый, химически активный газ, который можно получить либо фторированием PCl_5 с помощью AsF_3 (или CaF_2), либо термическим разложением $NaPF_6$, $Ba(PF_6)_2$ или соответствующей соли диазония. Рентгеноструктурный анализ (при −164 °С) показал тригонально-бипирамидальную структуру, причем аксиальная связь P–F_{ax} (0,1580 нм) значительно длиннее экваториальной связи P–F_{eq} (0,1522 нм) [89]. Эти результаты согласуются с данными электронографии в газовой фазе (D_{3h}: P–F_{ax} 0,158 нм, P–F_{eq} 0,153 нм). Однако в спектре ЯМР ^{19}F, зарегистрированном при −100 °С, присутствует только один резонансный пик фтора (расщепленный в дублет взаимодействием ^{31}P–^{19}F). Это означает, что во

временнóй шкале метода ЯМР (миллисекунды в отличие от «мгновения» в электронографии) все пять атомов фтора эквивалентны. Такую картину можно объяснить, если предположить, что аксиальные и экваториальные атомы фтора меняются местами намного быстрее, чем регистрируется спектр ЯМР; этот процесс был назван «псевдовращением» (Р. Берри, 1960 г.); впервые эффект наблюдался у PF_5 [90]. Предложенный механизм приведен на рис. 12.13, более подробно он обсуждается в [91]; рассчитанный барьер вращения составляет 16 ± 2 кДж · моль$^{-1}$ [92].

Смешанные хлорид-фториды PCl_4F (т. пл. –59 °C, т. кип. +67 °C) и PCl_3F_2 (т. пл. –63 °C) также имеют геометрию тригональной бипирамиды с аксиальными атомами фтора; подобно им у PCl_2F_3 (т. пл. –125 °C, т. кип. +7,1 °C) два аксиальных и один экваториальный атом фтора; у $PClF_4$ (т. пл. –132 °C, т. кип. +43,4 °C) обе аксиальные позиции заняты атомами фтора [93]. Эти соединения получают прибавлением галогена к соответствующему хлорид-фториду фосфора(III), но если PCl_5 фторировать в полярном растворителе, образуются ионные изомеры, например $[PCl_4]^+[PCl_4F_2]^-$ (бесцветные кристаллы, возгоняются при 175 °C) и $[PCl_4]^+[PF_6]^-$ (белые кристаллы, возгоняются при 135 °C с разложением). Кристаллический полуфторид $[PCl_4]^+[PCl_5F]^-$ также был обнаружен. Аналогичный параллельный ряд ковалентных и ионных бромид-фторидов хуже изучен, но PBr_2F_3 известен и в виде нестабильной молекулярной жидкости (разлагается при +15 °C), и в виде белого кристаллческого порошка $[PBr_4]^+[PF_6]^-$ (сублимирует с разложением при 135 °C). Можно отметить, что $PF_3(NH_2)_2$ — тригонально-бипирамидальная молекула с симметрией C_{2v}, (т.е. группы NH_2 находятся в экваториальных позициях) [94], тогда как самый устойчивый из тетраарилфторфосфоранов имеет ионную структуру $[PR_4]^+F^-$, хотя существуют также молекулярные мономеры R_4PF и ионный димер $[PR_4]^+[PR_4F_2]^-$ [95].

Пентахлорид PCl_5 еще ближе к границе ковалентных и ионных соединений, нежели PF_5. Ионное твердое вещество $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ плавится (или возгоняется) с образованием ковалентной молекулярной жидкости (или газа). При растворении в неполярных растворителях типа CCl_4 или бензола PCl_5 выступает как мономерное и молекулярное соединение, тогда как в ионизирующих растворителях типа MeCN, $MeNO_2$ и $PhNO_2$ существуют два конкурирующих ионных равновесия [96]:

$$2PCl_5 \rightleftharpoons [PCl_4]^+ + [PCl_6]^-$$

$$PCl_5 \rightleftharpoons [PCl_4]^+ + Cl^-$$

Первое равновесие преобладает при более высоких концентрациях PCl_5 (больше 0,03 моль · л$^{-1}$), тогда как второе преобладает при более низких концентрациях. Длины связей P–Cl в этих частицах следующие: в PCl_5 0,245 нм (аксиальная), 0,202 нм (экваториальная); в $[PCl_4]^+$ 0,197 нм и в $[PCl_5]^-$ 0,208 нм. Известна также ионная изомеризация, кроме $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ может быть получена еще одна метастабильная кристаллическая фаза состава $[PCl_4]_2^+[PCl_6]^-Cl^-$ либо действием высокого давления, либо при кристаллизации PCl_5 из растворов в дихлорметане, содержащих Br_2 или SCl_2 [97]. Если газообразный PCl_5 (в равновесии с $PCl_3 + Cl_2$) быстро охладить до 15 K, тригонально-бипирамидальная структура молекулы сохраняется. Образуется упорядоченная молекулярная кристаллическая решетка, сохраняющаяся до ~130 K, но дальнейшее нагревание приводит к переносу хлорид-иона с образованием $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ [98]. Первая соль ще-

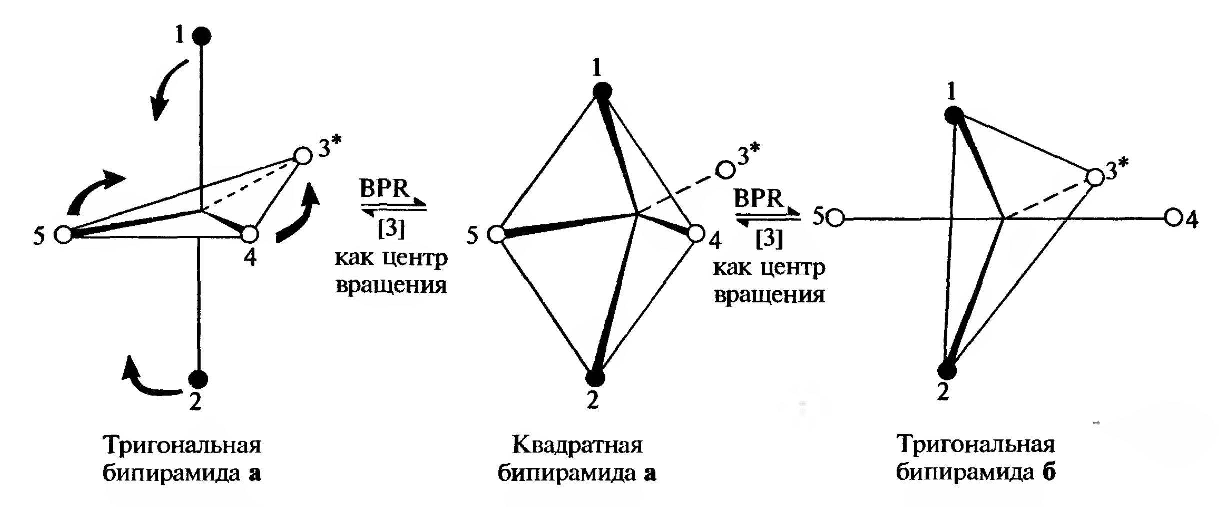


Рис. 12.13. Взаимообмен аксиальных и экваториальных позиций путем псевдовращения Берри (BPR)

лочного металла с анионом $[PCl_6]^-$ ($CsPCl_6$) была получена совсем недавно [99].

На хрупкое равновесие между ионной и ковалентной формами влияет не только агрегатное состояние или природа растворителя, но еще и эффект заместителей. Так, $PhPCl_4$ имеет молекулярную структуру с группой Ph в экваториальном положении, тогда как соответствующее метильное производное имеет ионную структуру $[MePCl_3]^+Cl^-$. Несмотря на это известен и катион $[PhPCl_3]^+$, он легко образуется при взаимодействии $PhPCl_4$ с акцептором хлорид-иона, таким как BCl_3, $SnCl_5$ или даже PCl_5 [100]:

$$PhPCl_4 + PCl_5 \longrightarrow [PhPCl_3]^+[PCl_6]^-$$

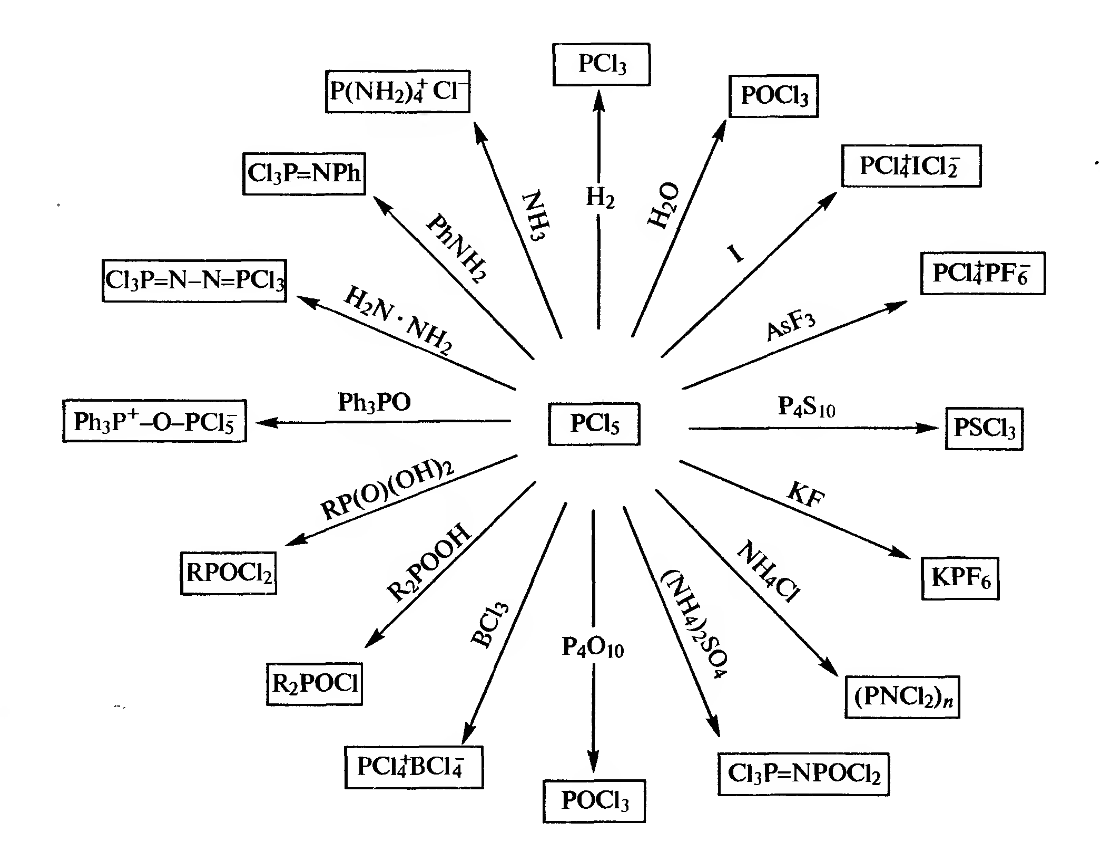
Подобно ему кристаллический Ph_2PCl_3 имеет молекулярную структуру, а соответствующие метильное и этильное производные — ионную ($[R_2PCl_2]^+Cl^-$). Однако все три фосфорорганических дигалогенида ионные — $[R_3PCl]^+Cl^-$ (R = Ph, Me, Et). Бледно-желтый кристаллический смешанный галогенид P_2BrCl_9 на самом деле имеет структуру $[PCl_4]_6^+ \cdot [PCl_3Br]_2^+[PCl_6]_4^-[Br]_4^-$ (т.е. $P_{12}Br_6Cl_{54}$) [101].

Пентабромид фосфора ведет себя по-другому. В кристаллическом виде это $[PBr_4]^+Br^-$, но в парах полностью диссоциирует на PBr_3 и Br_2; быстрое охлаждение этого пара до 15 K приводит к образованию разупорядоченной решетки PBr_3 и PBr_7 (т.е. $[PBr_4]^+[Br_3]^-$), и эта смесь при нагревании до 180 K превращается в $[PBr_4]^+Br^-$ [98]. Известен также и соответствующий трихлорид $[PBr_4]^+[Cl_3]^-$ [102]. Катион $[PI_4]^+$ был обнаружен только в виде соли $[PI_4]^+[AsF_6]^-$ [80].

Пентахлорид фосфора получают в промышленных масштабах действием хлора на PCl_3, растворенный в равном объеме CCl_4. Мировое производство, вероятно, превышает 20 000 т в год. В лабораторных условиях можно пропускать хлор в виде газа или жидкости прямо через PCl_3. PCl_5 бурно реагирует с водой, образуя HCl и H_3PO_4, но при взаимодействии в эквимолярных количествах может давать и $POCl_3$:

$$PCl_5 + H_2O \longrightarrow POCl_3 + 2HCl$$

Пентахлорид PCl_5 хлорирует спирты с образованием алкилгалогенидов, а карбоновые кислоты — с образованием соответствующих хлорангидридов RCOCl. При нагревании с NH_4Cl получаются фосфонитрил-хлориды (см. с. 497). Эти и другие реакции представлены на диаграмме [8]. Хлорирование фосфоновых и фосфиновых кислот и их эфиров имеет большое значение. PCl_5 может также реагировать как кислота Льюиса с образованием 6-координационных комплексов, например $pyPCl_5$, $pyzPCl_5$, где py = C_5H_5N (пиридин), а pyz = *цикло*-1,4-$C_4H_4N_2$ (пиразин) [103].



Псевдогалогениды фосфора(III)

Параллельно с различными тригалогенидами фосфора существуют многочисленные псевдогалогениды и смешанные псевдогалогенид-галогениды, из которых наиболее хорошо изучены различные изоцианаты и изотиоцианаты. Большинство из них представляют собой летучие жидкости, например:

Соединение	$P(NCO)_3$	$PF(NCO)_2$	$PF_2(NCO)$
Т. пл., °С	−2	−55	~−108
Т. кип., °С	169,3	98,7	12,3
Соединение	$PCl(NCO)_2$	$PCl_2(NCO)$	$P(NCS)_3$
Т. пл., °С	−50	−99	−4
Т. кип., °С	134,6	104,5	~120 (при 1 мм рт. ст.)
Соединение	$PF_2(NCS)$	$PCl_2(NCS)$	
Т. пл., °С	−95	−76	
Т. кип., °С	90,3	148 (разл.)	

Известны также соответствующие псевдогалогениды фосфорила и тиофосфорила, т.е. $PO(NCO)_3$, $PS(NCO)_3$, и т.д. Их получают теми же стандартными методами, что приведены на диаграмме для трихлорида фосфора (с. 464). Как указано на диаграмме, $P(CN)_3$ также был получен: это высокоактивное белое кристаллическое вещество с температурой плавления 203 °С, которое бурно реагирует с водой, образуя в основном фосфористую кислоту и HCN.

12.3.4. Оксогалогениды и тиогалогениды фосфора

Склонность соединений фосфора(III) окисляться до соединений фосфора(V) посредством образования дополнительной связи P=O хорошо иллюстрируется легкостью превращения тригалогенидов в их фосфорильные аналоги POX_3. Так, PCl_3 активно реагирует с O_2 (медленнее — с воздухом) при комнатной (или чуть выше) температуре; эта реакция используется в промышленности. По другому методу суспензия P_4O_{10} в PCl_3 хлорируется с образованием PCl_5, который немедленно реагирует с P_4O_{10}:

$$P_4O_{10} + 6PCl_5 \longrightarrow 10POCl_3$$

$POBr_3$ может быть получен похожими методами, а POF_3 обычно получают фторированием $POCl_3$ действием фторидов металлов (M = Na, Mg, Zn, Pb, Ag и т.д.). POI_3 был впервые получен в 1973 г. иодированием $POCl_3$ с помощью LiI или взаимодействием $ROPI_2$ с иодом ($ROPI_2 + I_2 = RI + POI_3$) [104]. Известны смешанные фосфорилгалогениды POX_nY_{3-n} и псевдогалогениды (X = NCO, NCS), а также тиофосфорилгалогениды PSX_3, например:

$$P_2S_5 + 3PCl_5 \longrightarrow 5PSCl_3$$

$$PCl_3 + S \xrightarrow{AlCl_3} PSCl_3; \quad PI_3 + S \xrightarrow{CS_2,\ в\ темноте} PSI_3$$

Большинство фосфорил- и тиофосфорилгалогенидов — бесцветные газы или летучие жидкости, хотя $PSBr_3$ образует желтые кристаллы, плавящиеся при 37,8 °С, POI_3 — темно-фиолетовые (т. пл. 53 °С), PSI_3 — красно-коричневые (т. пл. 48 °С). Все они мономерные с тетраэдрическими или псевдотетраэдрическими молекулами (C_{3v}). Некоторые физические свойства приведены в табл. 12.4. Межатомное расстояние P–O в этих молекулах в основном попадает в интервал 0,154–0,158 нм, такое маленькое значение согласуется с двойной связью. Длина связи P–S также невелика (0,185–0,194 нм).

Фосфорил- и тиофосфорилгалогениды — активные соединения, они легко гидролизуются при контакте с водой. Они образуют аддукты с кислотами Льюиса и вступают в разнообразные реакции замещения с образованием многочисленных фосфорорганических производных и эфиров. Так, со спиртами последовательно образуются $(RO)POCl_2$, $(RO)_2POCl$ и $(RO)_3PO$; фенолы реагируют подобным образом, но медленнее. Аналогично амины дают $(RNH)POCl_2$, $(RNH)_2POCl$ и $(RNH)_3PO$, тогда как с реактивами Гриньяра образуются R_nPOCl_{3-n} (n = 1–3). Многие из этих соединений находят широкое применение в качестве добавок к маслам, инсектицидов, пластификаторов, поверхностно-активных веществ или антипиренов. Производятся они в количестве многих тысяч тонн.

В дополнение к содержащим один атом P фосфорильным и тиофосфорильным соединениям, рассмотренным выше, описано несколько полифосфорилгалогенидов (и политиофосфорилгалогенидов). Пирофосфорилфторид $O{=}PF_2{-}O{-}P({=}O)F_2$ (т. пл. −0,1 °С, т. кип. 72 °С, экстрапол.) и белый кристаллический циклический тетрамер $[O{=}P(F){-}O]_4$ были получены действием на смесь эквимолярных количеств PF_3 и O_2 тихого электрического разряда при −70 °С. Пирофосфорилхлорид $O{=}PCl_2{-}O{-}P({=}O)Cl_2$ получается при пропускании газообразного хлора в кипящую суспензию P_4O_{10} в PCl_3, разбавленную CCl_4:

$$P_4O_{10} + 4PCl_3 + 4Cl_2 \longrightarrow 2P_2O_3Cl_4 + 4POCl_3$$

Это бесцветная, не дымящая, маслянистая жидкость без запаха, с температурой плавления −16,5 °С и

Таблица 12.4. Некоторые фосфорил- и тиофосфорилгалогениды и псевдогалогениды

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C
POF_3	−39,1	−39,7	POF_2Cl	−96,4	3,1
$POCl_3$	1,25	105,1	$POFCl_2$	−80,1	52,9
$POBr_3$	55	191,7	POF_2Br	−84,8	31,6
POI_3	53	–	$POFBr_2$	−117,2	110,1
$PO(NCO)_3$	5,0	193,1	$POCl_2Br$	11	52 (3 мм рт. ст.)
$PO(NCS)_3$	13,8	300,1	$POClBr_2$	31	49 (12 мм рт. ст.)
PSF_3	−148,8	−52,2	PSF_2Cl	−155,2	6,3
$PSCl_3$	−35	−125	$PSFCl_2$	−96,0	64,7
$PSBr_3$	37,8	212 (с разлож.)	PSF_2Br	−136,9	35,5
PSI_3	48	разлагается	$PSFBr_2$	−75,2	125,3
$PS(NCO)_3$	8,8	215	$PO(NCO)FCl$	–	103
$PS(NCS)_3$	–	123 (0,3 мм рт. ст.)	$PS(NCS)F_2$	–	90

температурой кипения +215 °C (разлагается); по химическим свойствам похож на $POCl_3$. Взаимодействие P_4O_{10} и $POCl_3$. в запаянной трубке при 200–230 °C дает более конденсированные циклические и ациклические полифосфорилхлориды. Совершенно другое строение у молекулы $P_2S_4F_4$; данное соединение получается фторированием P_4S_{10} фторидами щелочных металлов, при этом образуется анион $[S_2PF_2]^-$, который затем окисляется бромом до $P_2S_4F_4$ (т. кип. 60 °C при 10 мм рт. ст). Колебательные спектры и спектры ЯМР согласуются со структурой $F_2(S)PSSP(S)F_2$.

Бромирование P_4S_7 в холодном CS_2 дает помимо PBr_3 и $PSBr_3$ два других тиобромида: $P_2S_6Br_2$ (т. пл. 118 °C, с разложением) и $P_2S_5Br_4$ (т. пл. 90 °C, с разложением). Первый имеет циклическую структуру (см. схему), в которой кольцо принимает конфигурацию скошенной ванны. Более сложная, бициклическая структура обнаружена у оранжево-желтого соединения $P_4S_3I_2$ (т. пл. 120 °C, с разложением), которое образуется (вместе с рядом других продуктов) при взаимодействии эквиатомных количеств P, S и I. Атомы фосфора и серы формируют два пятичленных цикла, имеющих общий фрагмент P–S–P (см. схему); в каждом цикле есть группа P–P, а атомы иода присоединены (*цис*-конфигурация) к атомам P, не входящим одновременно в оба кольца. Соединение оранжевого цвета $P_2S_2I_4$ (т. пл. 94 °C) было упомянуто на с. 465.

0,203 нм; 0,210 нм; 0,198 нм; 0,207 нм — $P_2S_6Br_2$

0,248 нм; 0,220 нм; 0,210 нм — $P_4S_3I_2$

В противоположность изобилию простых оксо- и тиогалогенидов фосфора(V), соответствующие производные фосфора(III) — недолговечные соединения, которые требуют изоляции в низкотемпературной матрице для получения и изучения: ClPO, BrPO, FPS и BrPS образуют нелинейные трехатомные молекулы, как и ожидалось [105]. Недавно были выделены соответствующий оксосульфид BrP(O)S [106] и его тио-аналог FP(S)S [107].

12.3.5. Оксиды, сульфиды, селениды фосфора и их производные

Оксиды и сульфиды фосфора относятся к наиболее важным соединениям этого элемента. Известно по крайней мере 6 бинарных оксидов и 9 хорошо изученных сульфидов, примерно столько же селенидов и несколько оксосульфидов. Удобнее сначала обсудить методы получения и строение соединений каждой из этих групп, а затем коснуться химических реакций наиболее важных членов этих рядов (насколько это известно). Заметим, что в отличие от вездесущего NO и его комплексов (с. 416) про его аналог PO известно немного (см. с. 472), хотя это, вероятно, самое распространенное фосфорсодержащее соединение в межзвездных облаках [108]. Первый комплекс с лигандом PO был синтезирован в 1991 г., когда темно-зеленые кристаллы квадратно-пирамидального гетероатомного кластера $[W(CO)_4\{Ni(\eta^5\text{-}C_5HPr^i_4)\}_2(\mu{:}\eta^2,\eta^2\text{-}P_2)]$ были окислены бис(триметилсилил)пероксидом $(Me_3Si)_2O_2$, в результате чего образовались черные кристаллы соответствующего комплекса $[W(CO)_4\{Ni(\eta^5\text{-}C_5HPr^i_4)\}_2(\mu{:}\eta^2,\eta^2\text{-}PO)_2]$ [108].

Оксиды

Гексаоксид тетрафосфора P_4O_6 получается при контролируемом окислении P_4 в атмосфере, содержащей 75% O_2 и 25% N_2 при давлении 90 мм рт. ст. и температуре ~50 °С с последующей отгонкой продукта из смеси. Эти предосторожности необходимы для достижения хорошего выхода [109]. Соединение образует мягкие белые кристаллы (т. пл. 23,8 °С, т. кип. 175,4 °С), оно хорошо растворимо во многих органических растворителях. Молекула имеет тетраэдрическую симметрию и состоит из четырех сочлененных между собой шестичленных гетероциклов P_3O_3, каждый в конформации кресла, как показано на рис. 12.14 [110]. Если P_4O_6 нагреть до температуры 200–400 °С в запаянной вакуумированной трубке, то вещество диспропорционирует на красный фосфор и серию твердых растворов состава P_4O_n в зависимости от условий. α-Фаза имеет состав в интервале $P_4O_{8,1}$–$P_4O_{9,2}$ и представляет собой твердый раствор оксидов, в которых один или два «внешних» атома О в P_4O_{10} отсутствуют. Состав β-фазы лежит в интервале $P_4O_{8,0}$–$P_4O_{7,7}$, по-видимому, это твердый раствор P_4O_8 и P_4O_7; причем в последнем соединении присутствует только один атом О, внешний по отношению к кластеру P_4O_6 (симметрия C_{3v}). В настоящее время P_4O_7 получают из P_4O_6, растворенного в тетрагидрофуране, с Ph_3PO в качестве катализатора (не окислителя) при комнатной температуре. Структура молекулы P_4O_7 и ее параметры показаны на рис. 12.14, из которого видно, что связь Р–О постепенно удлиняется в ряду P^V–O_t < P^V–O_μ < P^{III}–O_μ. Подобная закономерность наблюдается и для других членов ряда P_4O_{6+n}, показанных на рис. 12.14 [110]. Кроме того, в циклах валентные углы у атомов Р (96–103°) всегда меньше, чем углы у атомов О (122–132°), как и следовало ожидать.

Оксид P_4O_6 гидролизуется в холодной воде с образованием H_3PO_3, т.е., $HP(O)(OH)_2$; это очень интересно, если учесть структуру P_4O_6: реакция, видимо, включает окислительную перегруппировку {P–OH} в {H–P=O} (с. 479). Сам оксид воспламеняется и горит при нагревании на воздухе; скорость реакции сильно зависит от чистоты оксида и условий — при наличии следовых количеств элементарного фосфора реакция идет самопроизвольно даже при комнатной температуре. P_4O_6 легко реагирует (часто очень бурно) со многими простыми неорганическими и органическими соединениями, но до недавнего времени продукты этих реакций редко выделялись в чистом виде [109]. P_4O_6

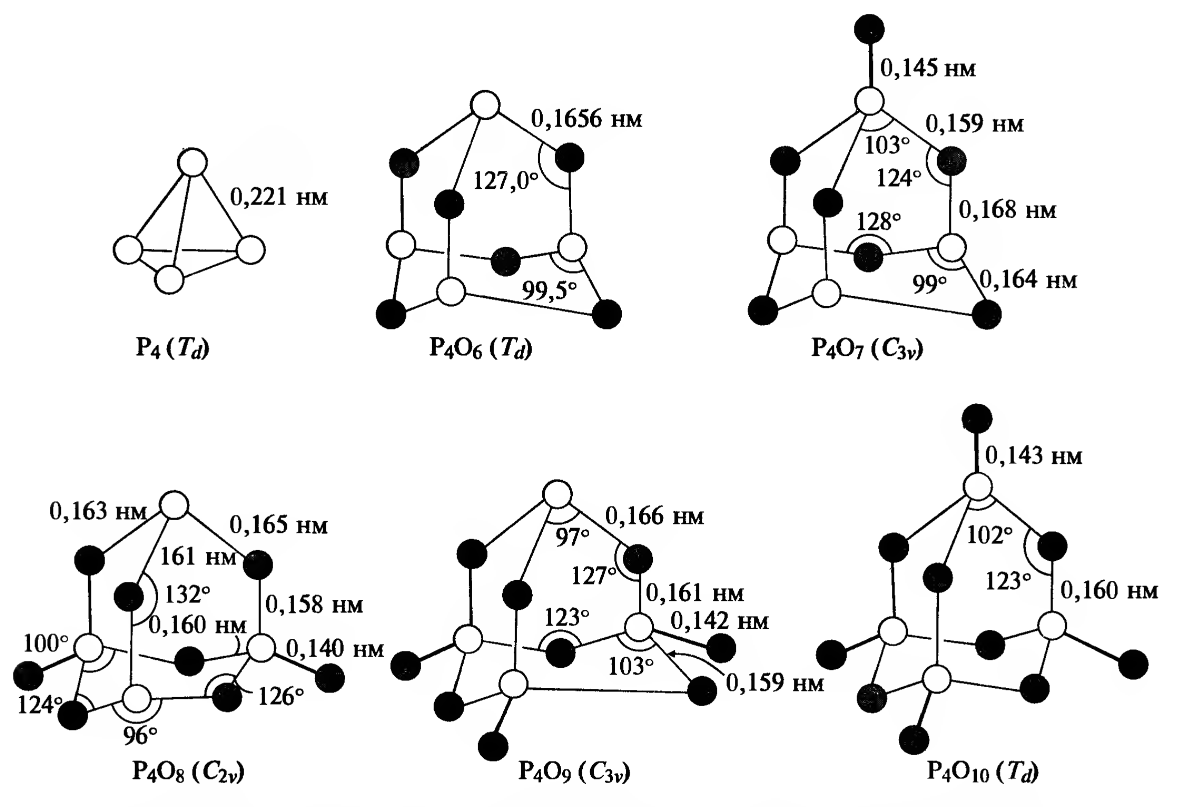


Рис. 12.14. Строение, симметрия и геометрические параметры молекул пяти оксидов фосфора P_4O_{6+n} (n = 0–4) в сравнении с α-P_4. Расстояния P···P в оксидах равны ~0,280–0,290 нм, т.е. связывание отсутствует

ведет себя как лиганд и последовательно вытесняет CO из $[Ni(CO)_4]$ с образованием таких соединений, как $[P_4O_6\{Ni(CO)_3\}_4]$, $[Ni(CO)_2(P_4O_6)_2]$ и $[Ni(CO)(P_4O_6)_3]$. С дибораном получаются аддукты с общей формулой $[P_4O_6(BH_3)_n]$ (n = 1–3).

«Пентаоксид фосфора» P_4O_{10} — самый известный и самый важный оксид фосфора. Он образуется в виде тонкого белого дыма или порошка при сгорании фосфора на воздухе; при быстрой конденсации паров он получается в Н-форме (гексагональной), состоящей из тетраэдрических молекул (рис. 12.14). Основная структурная единица этого соединения и других оксидов фосфора — группа $\{PO_4\}$. Эта же группа преобладает в химии фосфатов, и мы еще не раз встретимся с ней до конца этой главы. На самом деле обычная гексагональная форма P_4O_{10} метастабильна и может быть преобразована в некоторые другие модификации при действии высокой температуры или давления. Метастабильная ромбическая (О) форма получается при нагревании Н-формы в течение 2 ч при 400°; стабильная ромбическая форма (O′) образуется после пребывания Н-формы в течение 24 ч при 450°. Обе состоят из слоистых полимеров, сформированных сцепленными гетероциклическими кольцами из сочлененных групп $\{PO_4\}$. Существуют также форма высокого давления и стеклообразная форма, которая, вероятно, состоит из нерегулярной трехмерной сетки связанных тетраэдров $\{PO_4\}$. Эти полимерные формы твердые и хрупкие, поскольку связи Р–О–Р пронизывают всю структуру, и, как и предполагалось, полимеры намного менее летучи и реакционноспособны, чем молекулярная менее плотная Н-форма. Например, Н-форма гидролизуется очень бурно, почти со взрывом, с выделением большого количества тепла; тогда как полимерные формы медленно реагируют с водой с образованием H_3PO_4. Некоторые свойства различных полиморфных модификаций сравниваются в табл. 12.5. Прозрачная жидкость, получаемая при быстром нагревании Н-формы, содержит молекулы P_4O_{10}, но они быстро полимеризуются и перегруппировываются в слоистые или трехмерные полимерные формы; при этом уменьшается давление паров, а также увеличиваются вязкость и температура плавления.

Благодаря высокой способности поглощать воду P_4O_{10} используется как дегидратирующий агент, но его эффективность в этой роли сильно снижается из-за образовании на поверхности пленки продуктов гидролиза; этого можно избежать, если тонкодисперсный P_4O_{10} нанести на стекловату. В промышленности P_4O_{10} наиболее широко используется для получения орто- и полифосфорных кислот (с. 485), но он также служит интермедиатом в производстве органических фосфатов (сложных эфиров). Так, триэтилфосфат получают взаимодействием P_4O_{10} с диэтиловым эфиром с образованием этилполифосфатов, которые при последующих пиролизе и дистилляции дают конечный продукт:

$$P_4O_{10} + 6Et_2O \xrightarrow{\text{нагревание}} 4PO(OEt)_3$$

При прямом взаимодействии со спиртами происходит разрыв связей Р–О–Р и образуются смешанные моно- и диалкилфосфорные кислоты:

$$P_4O_{10} + 6ROH \xrightarrow{65\,^\circ C} 2(RO)PO(OH)_2 + 2(RO)_2PO(OH)$$

В менее контролируемых условиях P_4O_{10} дегидратирует этанол и превращает его в этен, а метиларилкарбинолы — в стирол и его соответствующие производные. H_2SO_4 дегидратируется до SO_3, HNO_3 — до N_2O_5, амиды $RCONH_2$ — до нитрилов RCN. В каждой из этих реакций основной фосфорсодержащий продукт — метафосфорная кислота HPO_3. P_4O_{10} бурно реагирует как с влажным, так и с сухим аммиаком, образуя ряд аморфных полимерных порошкообразных веществ, которые используются в промышленности для умягчения воды из-за их способности удерживать ионы кальция; состав зависит от условий синтеза, но, как правило, промышленные продукты — это конденсированные линейные или циклические амидополифосфаты. Их можно представить следующими формулами:

$$HO{-}P(=O)(ONH_4){-}O{-}\left[P(=O)(ONH_4){-}NH{-}P(=O)(ONH_4){-}O\right]_n{-}P(=O)(ONH_4){-}NH_2$$

Таблица 12.5. Некоторые свойства кристаллических полиморфных модификаций P_2O_5

Полиморфная модификация	Плотность, г·см$^{-3}$	Т. пл., °С	Давление тройной точки, мм рт. ст.	$\Delta H_{субл}$, кДж/моль P_4O_{10}
Н: гексагональный P_4O_{10}	2,30	420	3600	95
О: метастабильный $(P_2O_5)_n$	2,72	562	437	152
O′: стабильный $(P_2O_5)_n$	2,74–3,05	580	555	142

```
       O           O
       ‖           ‖
NH4O—P—NH—P—ONH4
       |           |
       O           O
       |           |
NH4O—P—NH—P—ONH4
       ‖           ‖
       O           O
```

Годовое производство и потребление P_4O_{10} в США и Западной Европе составляет около 15 000 т.

Другие оксиды фосфора менее изучены, хотя субоксид PO и пероксид P_2O_6, по-видимому, представляют собой индивидуальные соединения. PO был получен в виде коричневого отложения на катоде в процессе электролиза насыщенного раствора Et_3NHCl в безводном $POCl_3$ на платиновых электродах при 0 °C. Альтернативный способ его получения — медленная реакция $POBr_3$ с Mg в Et_2O при кипячении с обратным холодильником:

$$2POBr_3 + 3Mg \longrightarrow 2PO + 3MgBr_2$$

Структура PO неизвестна, но, скорее всего, она основана на полимерной сетке звеньев P–O–P. Субоксид реагирует с водой, образуя фосфин, и количественно окисляется кислородом до P_2O_5 при 300 °C. Пероксид P_2O_6 считается активным ингредиентом фиолетового твердого вещества, получаемого при пропускании P_4O_{10} и O_2 через нагретую разрядную трубку при низком давлении. Это соединение не было получено в чистом виде, но оно выделяет иод из водного раствора иодида калия, гидролизуется до пероксофосфорной кислоты и выделяет кислород при нагревании до 130 °C при пониженном давлении. Его структура может выглядеть так: $(O=)_2P–O–O–P(=O)_2$; или, с учетом различного состава продукта, пероксид может быть смесью P_4O_{11} и P_4O_{12}, получаемых заменой звеньев P–O–P звеньями P–O–O–P в P_4O_{10}.

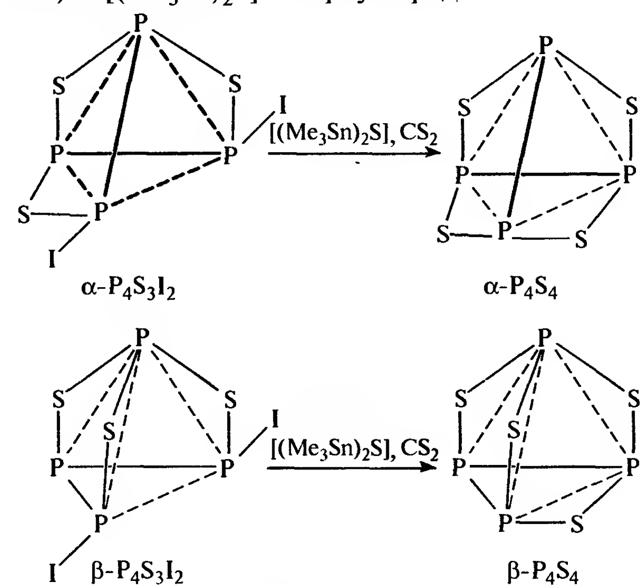
Сульфиды [111]

Сульфиды фосфора образуют интересный ряд соединений, которые продолжают предоставлять химикам структурные загадки. Соединения P_4S_{10}, P_4S_9, P_4S_7, α-P_4S_5, β-P_4S_5, α-P_4S_4, β-P_4S_4, P_4S_3 и P_4S_2 основаны на тетраэдре P_4, но только лишь P_4S_{10} (и, возможно, P_4S_9) аналогичен по структуре оксиду. Сульфид P_4S_6 до сих пор не был выделен. Структурные данные приведены на рис. 12.15, а некоторые физические свойства — в табл. 12.6.

Сульфид P_4S_3 — самое устойчивое соединение из всего ряда; его можно получить нагреванием необходимых количеств красного фосфора и серы выше 180 °C в инертной атмосфере с последующей очисткой продукта дистилляцией при 420 °C или перекристаллизацией из толуола. Заметим, что кольцо P_3 в этой структуре сохраняется. Реакции и промышленное применение этого сульфида в производстве спичек обсуждаются в дополнении 12.4.

Стоит упомянуть любопытные фазовые отношения между фосфором, серой и их бинарными соединениями. Поскольку молекулы P_4 и S_8 стабильны, на фазовой диаграмме (если рассматривать область температур ниже 100 °C) будут только твердые растворы с простой эвтектикой при 10 °C (75 ат.% P). Напротив, если смеси нагреть до температуры выше 200 °C, элементы реагируют друг с другом и получается совершенно другая фазовая диаграмма. Однако, поскольку лишь наиболее устойчивые соединения P_4S_3, P_4S_7 и P_4S_{10} плавятся конгруэнтно, только они и будут находиться в равновесии с расплавом. Чтобы обнаружить перитектическое равновесие с участием P_4S_9, P_4S_5 (и, возможно, даже P_4S_2) [112], необходимы тщательные исследования при более низких температурах; стоит отметить, что обычно эти соединения получают в низкотемпературных реакциях, включающих присоединение 2 S к P_4S_7 и P_4S_3 соответственно. Точно так же на диаграмме нет ни следа P_4S_4, и утверждения, что он был получен таким путем, оказались ошибочными [113].

P_4S_4 — один из недавно полученных и описанных бинарных сульфидов; он существует в двух различных по структуре формах [113, 114]. Каждая может быть получена с количественным выходом при реакции соответствующего изомера $P_4S_3I_2$ (см. с. 469) с $[(Me_3Sn)_2S]$ в сероуглероде:



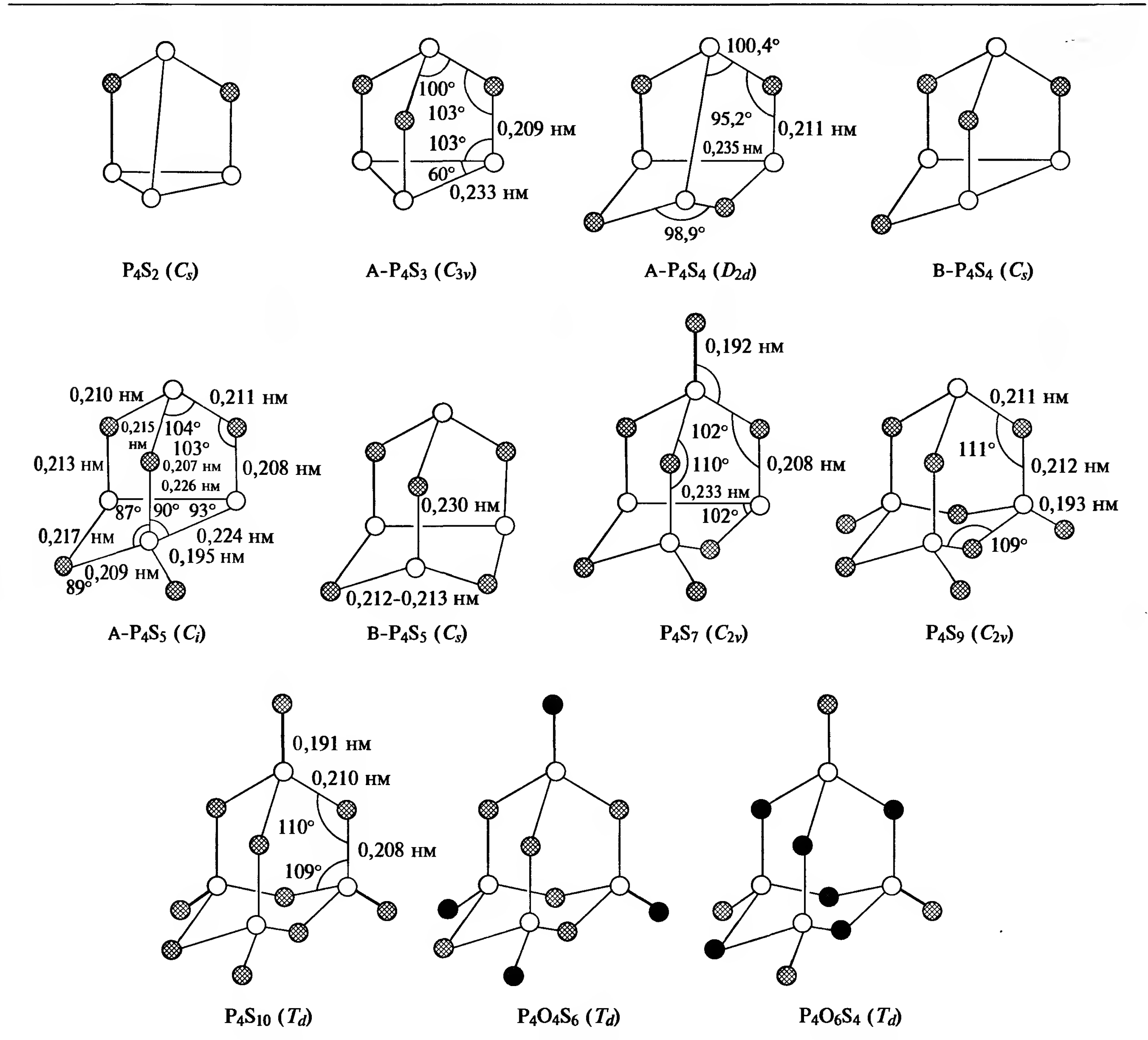


Рис. 12.15. Схематическое изображение строения молекул сульфидов и оксосульфидов фосфора

Таблица 12.6. Физические свойства некоторых сульфидов фосфора

Свойство	α-P_4S_3	α-P_4S_4	α-P_4S_5	P_4S_7	P_4S_{10}
Цвет	Желто-зеленый	Светло-желтый	Ярко-желтый	Очень светлый желтый	Желтый
Т. пл., °С	174	230 (разлаг.)	170–220 (разлаг.)	308	288
Т. кип., °С	408	–	–	523	514
Плотность, г · $см^{-3}$	2,03	2,22	2,17	2,19	2,09
Растворимость в CS_2 (17 °С), г на 100 г CS_2	100	раств.	0,5	0,029	0,222

Дополнение 12.4. Сульфиды фосфора в промышленности

Два соединения, имеющие важное значение, — это P_4S_3 и P_4S_{10}. Первое производится в больших количествах для использования в «универсальных» спичках в соответствии с составом, предложенным Севене и Каэном во Франции в 1898 г. Возгорание происходит вследствие бурной реакции между P_4S_3 и $KClO_3$, которая инициируется трением спички по поверхности стеклянной шкурки (на спичечном коробке) или другого абразивного материала. Типичный состав спичечной головки следующий:

Реагенты		Наполнители (регуляторы)			Клейкие материалы	
$KClO_3$ 20%	P_4S_3 9%	Молотое стекло 14%	Fe_2O_3 11%	ZnO 7%	Клей 10%	Вода 29%

Состав такого типа полностью заменил использовавшиеся ранее «универсальные» спички, основанные на ядовитом белом фосфоре, сере и $KClO_3$, хотя в «безопасных спичках» до сих пор используется головка, в основном состоящая из $KClO_3$; спичку зажигают трением о спичечный коробок, который сбоку покрыт пастой из (нетоксичного) красного фосфора (49,5%), сульфида сурьмы (27,6%), Fe_2O_3 (1,2%) и гуммиарабика (21,7%). Ежегодно в одной только Великобритании используется около 10^{11} спичек.

P_4S_{10} получают даже в бóльших масштабах, чем P_4S_3; это соединение — основной источник широкого ряда органических P–S-соединений. Ежегодное мировое производство P_4S_{10} превышает 250 000 т, из этого количества половина приходится на США, одна треть на Великобританию и Европу, а оставшиеся 30 000 т — на другие страны (Япония, Румыния, бывший Советский Союз, Мексика, и т.д.). Наиболее важная реакция P_4S_{10} — взаимодействие со спиртами или фенолами с образованием диалкил- или диарилдитиофосфорных кислот:

$$P_4S_{10} + 8ROH \longrightarrow 4(RO)_2P(S)SH + 2H_2S$$

Цинковые соли этих кислот широко используются в качестве добавок к смазочным маслам для улучшения их свойств в условиях высокого давления. Эти соли также действуют как антиоксиданты, ингибиторы коррозии и моющие средства. Диалкилдитиофосфаты с короткой цепью и их натриевые и аммониевые соли используют в качестве флотационных агентов для сульфидных руд цинка и свинца. Метильные и этильные производные $(RO)_2P(S)SH$ и $(RO)_2P(S)Cl$ представляют особенный интерес для крупномасштабного производства пестицидов, таких как паратион, малатион, диметилпаратион и т.д. [83]. Например, паратион, который впервые начал производиться в качестве инсектицида в Германии в 1947 г., получается в результате следующей последовательности реакций:

$$(EtO)_2P(S)SH + Cl_2 \longrightarrow HCl + S + (EtO)_2P(S)Cl$$

$$(EtO)_2P(S)Cl + NaOC_6H_4\text{-}n\text{-}NO_2 \longrightarrow (EtO)_2P(S)OC_6H_4\text{-}n\text{-}NO_2 \text{ (паратион)} + NaCl$$

Метилпаратион — это соответствующее диметильное производное. Позднее (1952 г.) большее одобрение получил малатион из-за его пониженной токсичности для млекопитающих; он легко получается с 90%-ным выходом путем прибавления диметилдитиофосфата к диэтилмалеату в присутствии NEt_3 в качестве катализатора и гидрохинона в качестве ингибитора полимеризации:

$$(MeO)_2P(S)SH + \begin{matrix} CHCO_2Et \\ \| \\ CHCO_2Et \end{matrix} \xrightarrow[60\%]{NEt_3,\ HQ} \begin{matrix} (MeO)_2P(S)SCHCO_2Et \\ | \\ CH_2CO_2Et \end{matrix} \text{ (малатион)}$$

Масштаб производства этих фосфорорганических пестицидов может быть оценен на основании данных по годовому производству в США в 1975 г. (тонны): метилпаратион — 46 000, паратион — 36 000 и малатион — 16 000. Кроме того, еще около 15 других тиофосфорорганических инсектицидов производится в США в количестве более 2000 т в год каждого [4]. Они действуют путем ингибирования холинэстеразы, препятствуя таким образом естественному гидролизу нейромедиатора ацетилхолина у насекомых [20].

Как видно из рис. 12.15, структура α-P_4S_4 напоминает структуру As_4S_4 (с. 539), а не N_4S_4 (т. 2, с. 73). Четыре атома P расположены в вершинах тетраэдра, а четыре атома серы образуют слегка искаженный квадрат. Две связи P–P довольно длинные (как и в P_4S_3 и P_4S_7) по сравнению с соответствующими расстояниями в P_4S_5 (0,225 нм) и в самом P_4 (0,221 нм). Структура β-P_4S_4 не была определена рентгенографически, но данные спектроскопии указывают на отсутствие групп P=S; структура с симметрией C_s, показанная на рис. 12.15, — единственно возможное расположение 3-координированных атомов P для данного состава.

P_4S_5 диспропорционирует при температуре ниже точки плавления ($2P_4S_5 \rightleftharpoons P_4S_3 + P_4S_7$) и поэтому не может быть получен прямо из расплава. Его удобнее всего получать облучением раствора P_4S_3 и S в CS_2, используя следы иода как катализатор.

Структура соединения совершенно неожиданная: она содержит одну внешнюю группу P=S и три сочлененных гетероцикла (из 4, 5 и 6 атомов); две связи P–P короткие, а четырехчленное кольцо P_3S — практически плоский квадрат.

P_4S_7 — второй по устойчивости сульфид (после P_4S_3); он может быть получен прямым взаимодействием простых веществ. Удивительно, но структура сохраняет связь P–P, в ней также имеются две внешние экзоциклические группы P=S. P_4S_9 образуется обратимо при нагревании $P_4S_7 + 2\,P_4S_{10}$, его структура показана на рис. 12.15.

P_4S_{10} — самый важный в промышленном отношении сульфид фосфора, он образуется при прямом взаимодействии жидкого белого фосфора с небольшим избытком серы при температуре выше 300 °C. Он также может быть получен из побочного продукта феррофосфора (с. 450):

$$4Fe_2P + 18FeS_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} P_4S_{10} + 26FeS$$

$$4Fe_2P + 18S \longrightarrow P_4S_{10} + 8FeS$$

По структуре он похож на H-форму P_4O_{10} и гидролизуется в основном в соответствии с общим уравнением

$$P_4S_{10} + 16H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4 + 10H_2S$$

Вероятно, сначала получаются промежуточные тиофосфорные кислоты; действительно, если гидролиз проводится в водном растворе NaOH при 100 °C, получаются значительные количества моно- и дитиофосфатов. Связи P–S сохраняются также в результате реакции P_4S_{10} со спиртами или фенолами, а получаемые продукты широко используются в промышленности (см. дополнение 12.4). P_4S_{10} также широко используется для замещения кислорода серой в органических соединениях для получения, например, тиоамидов $RC(S)NH_2$, тиоальдегидов RCHS и тиокетонов R_2CS. Метанолиз дает $(MeO)_2P(S)SH$ и H_2S [115], соответствующие анионы $(RO)_2PS_2^-$ известны как активные лиганды, демонстрирующие разнообразные способы координации [116].

Совершенно другая серия циклических тиофосфат(III)-анионов $[(PS_2)_n]^{n-}$ обнаружена при изучении реакции элементарного фосфора с полимерной серой. При использовании красного фосфора были получены безводные соединения M^1_5[*цикло*-P_5S_{10}] и M^1_6[*цикло*-P_6S_{12}], тогда как с белым фосфором получались $[NH_4]_4$[*цикло*-P_4S_8]$\cdot 2H_2O$ в виде блестящих пластинок. Уникальный анион $P_4S_8^{4-}$ — первый известный гомоцикл из четырех тетракоординированных атомов P, рентгеноструктурный анализ показал, что атомы P образуют квадрат с довольно большими расстояниями P–P (0,228 нм) [117].

Новый плоский анион PS_3^- (ср. с нитрат-ионом NO_3^-) был выделен в виде тетрафениларсониевой соли (т. пл. 183 °C) в результате удивительной реакции P_4S_{10} с KCN/H_2S в MeCN, в которой вторым продуктом был известный двухзарядный анион $[(NC)P(S)_2{-}S{-}P(S)_2(CN)]^{2-}$ [118]. Первые сульфидные кластерные гептафосфа-анионы $[P_7(S)_3]^{3-}$ и $[HP_7(S)_2]^{2-}$ были описаны совсем недавно (ср. P_7^{3-}, с. 459) [119].

Оксосульфиды

Если P_4O_{10} и P_4S_{10} в нужном соотношении нагреть до температуры выше 400 °C, то получается $P_4O_6S_4$ в виде бесцветных гигроскопичных кристаллов (т. пл. 102 °C):

$$3P_4O_{10} + 2P_4S_{10} \longrightarrow 5P_4O_6S_4$$

Его строение показано на рис. 12.15. Родственное соединение $P_4O_4S_6$ образуется, по литературным данным, при реакции H_2S с $POCl_3$ при 0 °C (А. Бессон, 1897 г.), однако оно до сих пор не исследовано. Аморфное желтое вещество состава $P_4O_4S_3$ получается при окислении раствора P_4S_3 в CS_2 или в органических растворителях сухим воздухом или кислородом. Появлялись сообщения о получении других оксосульфидов, таких как $P_6O_{10}S_5$, но эти сообщения не вполне достоверны; структура соединений не установлена, возможно, это были смеси. Однако следующие ряды соединений могут быть получены путем подходящих реакций перераспределения: $P_4O_6S_n$ ($n = 1$–4), $P_4O_6Se_n$ ($n = 1$–3), P_4O_6SSe, $P_4O_7S_n$ ($n = 1$–3), P_4O_7Se, $P_4O_8S_n$ ($n = 1, 2$) [120]. Недавно были определены кристаллическая и молекулярная структуры $P_4O_6S_2$ и $P_4O_6S_3$ [121]. По два изомера β-$P_4S_2SeI_2$ и β-$P_4SSe_2I_2$, полученных при реакции $P_4S_{3-n}Se_n$ с иодом в сероуглероде, были идентифицированы методом спектроскопии ЯМР ^{31}P [122].

12.3.6. Оксокислоты фосфора и их соли

У фосфора оксокислот больше, чем у любого другого элемента; по числу оксоанионов и солей фосфор, вероятно, уступает только кремнию. Многие из этих кислот имеют огромное технологическое значение, а их производные играют жизненно важную функцию во многих биологических процессах

(с. 491). К счастью, структурные принципы, лежащие в основе соединений этого обширного ряда, весьма просты, их можно сформулировать следующим образом[2]:

1. Все атомы Р в оксокислотах и оксоанионах 4-координированные и содержат хотя бы один фрагмент Р–О (**1**).

(**1**)

2. Все атомы Р в оксокислоте имеют хотя бы одну группу Р–ОН (**2а**), эти группы присутствуют и в анионах; все такие группы способны к ионизации как доноры протонов (**2б**).
3. Некоторые соединения содержат также одну (или более) группу Р–Н (**3**), такие атомы Н, напрямую связанные с атомом Р, не отщепляются в виде протонов.

$+H^+$

(**2а**) (**2б**) (**3**)

4. Катенация осуществляется посредством связей Р–О–Р (**4а**) или напрямую через связи Р–Р (**4б**). С первым вариантом известны как цепочечные (линейные), так и циклические структуры, но связывание происходит лишь через вершины тетраэдров и никогда — ребрами или гранями.

(**4а**) (**4б**)

5. В пероксо-соединениях присутствуют группы >Р–ООН или звенья >РООР<.

Из этих структурных принципов следует, что каждый атом фосфора пятивалентен. Однако степень окисления фосфора равна 5 лишь тогда, когда он связан с четырьмя атомами О; степень окисления уменьшается на единицу, когда связь Р–ОН замещается связью Р–Р, и на 2, когда Р–ОН заменяется на Р–Н. Некоторые оксокислоты фосфора перечислены в табл. 12.7 с указанием их рекомендованных и тривиальных названий. Разнообразие структурных типов и степеней окисления создают определенные проблемы с номенклатурой, что нередко вызывает путаницу в литературе.

Оксокислоты фосфора, очевидно, сильно отличаются от оксокислот азота (с. 428); это отличие особенно заметно при сравнении стандартных потенциалов восстановления (с. 406) и диаграмм степеней окисления (с. 409) для двух рядов соединений. Некоторые потенциалы восстановления (E°, В)

Кислые растворы:

– III – II (0) I III IV V

PH_3 + 0,006 P_2H_4 – 0,097 P – 0,508 H_3PO_2 – 0,499 H_3PO_3 + 0,380 $H_4P_2O_6$ – 0,933 H_3PO_4

– 0,063 – 0,502 – 0,276

Щелочные растворы:

PH_3 — 0,8 P_2H_4 — 0,9 P – 2,05 $H_3PO_2^-$ – 1,57 HPO_3^{2-} – 0,061 $H_2P_2O_6^{2-}$ – 2,18 PO_4^{3-}

– 0,89 – 1,73 – 1,12

[2] Гетерополикислоты, содержащие атомы Р, образуют особый класс соединений; они рассматриваются вместе с изополикислотами и их солями на с. 343–349 (т. 2). Органические эфиры типа $P(OR)_3$ также здесь не рассматриваются.

Таблица 12.7. Некоторые оксокислоты фосфора

Формула и название	Структурная формула [а]	Формула и название	Структурная формула [а]
H_3PO_4 (Орто)фосфорная кислота	$O{=}P(OH)_3$	H_3PO_5 Пероксомонофосфорная кислота	$O{=}P(OH)_2(OOH)$
$H_4P_2O_7$ Дифосфорная кислота (пирофосфорная кислота)	$(HO)_2P(O)-O-P(O)(OH)_2$	$H_4P_2O_8$ Пероксодифосфорная кислота	$(HO)_2P(O)-O-O-P(O)(OH)_2$
$H_5P_3O_{10}$ Трифосфорная кислота	$(HO)_2P(O)-O-P(O)(OH)-O-P(O)(OH)_2$	$H_4P_2O_6$ Гипофосфорная кислота [дифосфорная(IV) кислота]	$(HO)_2P(O)-P(O)(OH)_2$
$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ Полифосфорная кислота (Выделены вещества с *n* до 17)	$(HO)_2P(O)-[O-P(O)(OH)]_{n-2}-O-P(O)(OH)_2$	$H_4P_2O_6$ Изогипофосфорная кислота [дифосфорная(III,V) кислота]	$H(HO)P(O)-O-P(O)(OH)_2$
$(HPO_3)_3$ *цикло*-Триметафосфорная кислота	цикл $[-P(O)(OH)-O-]_3$	H_3PO_3 (2) [б] Фосфоновая кислота (фосфористая кислота)	$HP(O)(OH)_2$
$(HPO_3)_4$ *цикло*-Тетраметафосфорная кислота (известны анионы в конформациях "ванны" и "кресла")	цикл $[-P(O)(OH)-O-]_4$	$H_4P_2O_5$ (2) [б] Дифосфоновая кислота (дифосфористая или пирофосфористая)	$H(HO)P(O)-O-P(O)(OH)H$
$(HPO_3)_n$ Полиметафосфорная кислота (соли см. в тексте)	$[-O-P(O)(OH)-]_n$	H_3PO_2 (1) [б] Фосфиновая кислота (гипофосфористая кислота)	$H_2P(O)(OH)$

[а] Некоторые кислоты известны только в виде солей, в которых одна или более –OH-групп заменены на O^-.
[б] Число в круглых скобках после формулы указывает максимальную основность в тех случаях, когда она отличается от общего числа атомов H в молекуле.

в кислой среде приведены в табл. 12.8 [123]; эти же данные показаны на схеме на с. 476 вместе с соответствующими потенциалами для щелочной среды.

Альтернативный вариант представления данных — это диаграмма степеней окисления на рис. 12.16; она показывает принципиальное различие между фосфором и азотом (с. 410).

Тот факт, что белый фосфор легко растворяется в водной среде и диспропорционирует на фосфин и оксокислоту, становится совершенно понятным, если вспомнить, что на диаграмме точка, соответствующая фосфору как простому веществу, лежит над линиями, соединяющими точки PH_3 и H_3PO_2 (гипофосфористая кислота), H_3PO_3 (фосфористая кислота) или H_3PO_4 (ортофосфорная кислота). Эта

Таблица 12.8. Некоторые потенциалы восстановления в кислых растворах (pH 0) [a]

Реакция	$E°$, В
$P + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3$(г)	–0,063
$P + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons {}^1/_2P_2H_4$(г)	–0,097
${}^1/_2P_2H_4 + H^+ + e^- \rightleftharpoons PH_3$	+0,006
$H_3PO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons P + 2H_2O$	–0,508
$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons P + 3H_2O$	–0,502
$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^- \rightleftharpoons P + 4H_2O$	–0,411
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_2 + H_2O$	–0,499
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	–0.276
$H_3PO_4 + H^+ + e^- \rightleftharpoons {}^1/_2H_4P_2O_6 + H_2O$	–0,933
${}^1/_2H_4P_2O_6 + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_3PO_3$	+0,380

[a] P относится к белому фосфору, т.е. ${}^1/_4P_4$(тв).

реакция идет еще легче в щелочной среде. Подобным образом $H_4P_2O_6$ диспропорционирует на H_3PO_3 и H_3PO_4. Из рис. 12.16 также видно, что H_3PO_2 и H_3PO_3 — эффективные восстановители, так как легко окисляются до H_3PO_4, но последнее соединение (в отличие от HNO_3) не является окислителем.

Всестороннее рассмотрение оксокислот и оксоанионов фосфора нецелесообразно, остановимся лишь на отдельных примерах, чтобы проиллюстрировать интересные аспекты стереохимии, химических свойств или технологического применения. Начнем рассмотрение с низших оксокислот и их солей (в которых степень окисления фосфора ниже +5), затем остановим свое внимание на фосфорной кислоте, фосфатах и полифосфатах. Пероксокислоты H_3PO_5 и $H_4P_2O_8$ [124], как и их соли, обсуждаться не будут (разве что незначительно), равно как и получаемые из водных растворов H_2O_2 пероксогидраты ортофосфатов [64].

Гипофосфористая кислота и гипофосфиты [$H_2PO(OH)$ и $H_2PO_2^-$]

Рекомендованные названия для этих соединений (фосфиновая кислота и фосфинаты) еще не получили широкого признания для неорганических соединений, но широко применяются для фосфорорганических производных. Гипофосфиты могут быть получены при нагревании белого фосфора в водном растворе щелочи:

$$P_4 + 4OH^- + 4H_2O \xrightarrow[\text{[NaOH / Ca(OH)}_2]]{\text{нагревание}} 4H_2PO_2^- + 2H_2$$

В качестве побочных продуктов получаются фосфит и фосфин; первый может быть удален в виде нерастворимой кальциевой соли:

$$P_4 + 4OH^- + 2H_2O \xrightarrow{2Ca^{2+}} Ca(HPO_3)_2 + 2PH_3$$

В свободном виде гипофосфористая кислота получается при подкислении водных растворов гипофосфитов, однако чистую кислоту нельзя выделить простым упариванием этих растворов, так как она легко окисляется до фосфористой и фосфорной кислот и диспропорционирует на фосфин и фосфористую кислоту (рис. 12.16). Чистую H_3PO_2 получают путем ее продолжительной экстракции диэтиловым эфиром из водных растворов; она образует белые кристаллы (т. пл. 26,5 °С) и является одноосновной кислотой с $pK_a = 1{,}244$ при 25 °С [125].

В последние несколько десятилетий гидрат гипофосфита натрия $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ использовался в

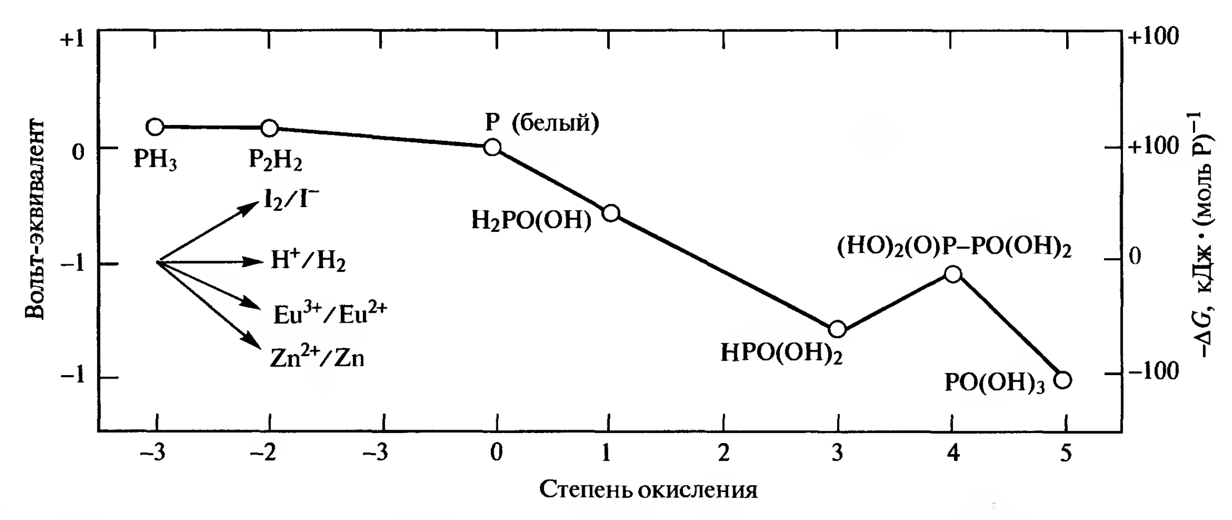


Рис. 12.16. Диаграмма степеней окисления для фосфора. (Следует отметить, что во всех оксокислотах валентность (число ковалентных связей) фосфора равна 5.)

промышленности как восстановитель, в частности для безэлектродного никелирования как металлов, так и неметаллов [126]. Этот метод был разработан на основе случайного открытия А. Бреннера и Г. Риддел из Национального Бюро Стандартов в Вашингтоне в 1944 г. Кислые растворы ($E \approx -0{,}40$ В при pH 4–6 и $T > 90$ °С) используются для нанесения толстых слоев никеля на другие металлы; более сильно восстанавливающие щелочные растворы (pH 7–10, $T = 25$–50 °С) используются для нанесения покрытия на пластмассы и другие непроводящие материалы:

$$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2PO_2^- + 3OH^-; \quad E \approx -1{,}57 \text{ В}$$

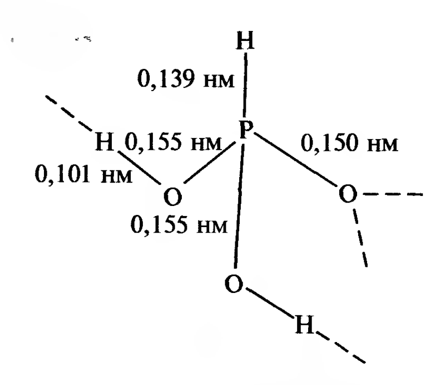
Типичные никелирующие растворы содержат 10–30 г·л$^{-1}$ хлорида или сульфата никеля, а также 10–50 г·л$^{-1}$ NaH_2PO_2. С достаточно мощным насосом возможно нанести до 10 кг никеля в час из такой ванны (т.е. покрыть поверхность площадью 45 м^2 слоем толщиной 25 мкм). Химическое никелирование более дорогое по сравнению с электролитическим, однако оно вполне конкурентоспособно при нанесении покрытия на сложные поверхности; оно кроме того необходимо для непроводящих материалов (см. также использование для этой цели BH_4^-, с. 164).

Фосфористая кислота и фосфиты [$HPO(OH)_2$ и HPO_3^{2-}]

И в этом случае рекомендуемые названия (фосфоновая кислота и фосфонаты) нашли признание в основном для органических производных, таких как RPO_3^{2-}, а неорганические соли, как правило, называют фосфитами. Свободная кислота легко получается прямым гидролизом PCl_3, растворенного в холодном CCl_4:

$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow HPO(OH)_2 + 3HCl$$

В промышленности PCl_3 распыляют в водяном паре при 190 °С, продукт затем отделяют от избытка воды и HCl с помощью азота при 165 °С. Фосфористая кислота образует бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы (т. пл. 70,1 °С). В этих кристаллах показанные на схеме структурные единицы образуют четыре практически линейные водородные связи (O···H 0,155–0,160 нм), которые стабилизируют сложную трехмерную сетку. Параметры молекулы были определены методом низкотемпературной монокристальной нейтронографии при 15 К [127].



В водных растворах фосфористая кислота двухосновная ($pK_1 = 1{,}257$, $pK_2 = 6{,}7$) [125] и образует два ряда солей: фосфиты и гидрофосфиты (кислые фосфиты), например:

«нормальные» $[NH_4]_2[HPO_3] \cdot H_2O$, $Li_2[HPO_3]$, $Na_2[HPO_3] \cdot 5H_2O$, $K_2[HPO_3]$

«кислые» $[NH_4][HPO_2(OH)]$, $Li[HPO_2(OH)]$, $Na[HPO_2(OH) \cdot 2^1/_2H_2O$, $K[HPO_2(OH)]$ и $M[HPO_2(OH)]_2$ (M = Mg, Ca, Sr)

Дегидратация кислых фосфитов при нагревании и пониженном давлении приводит к образованию соответствующих пирофосфитов $M_2^I[HP(O)_2–O–P(O)_2H]$ и $M^{II}[HP(O)_2–O–P(O)_2H]$.

Органические производные подразделяются на четыре класса: $RPO(OH)_2$, $HPO(OR)_2$, $R'PO(OR)_2$ и фосфитные эфиры $P(OR)_3$. Этот последний класс не имеет аналогов среди неорганических соединений, хотя, конечно, его члены родственны трихлориду фосфора PCl_3. Некоторые препаративные способы получения органических производных уже были указаны. Реакции со спиртами зависят от условий:

$$PCl_3 + 3ROH \longrightarrow HPO(OR)_2 + RCl + 2HCl$$

$$PCl_3 + 3ROH + 3R_3'N \longrightarrow P(OR)_3 + 3R_3'NHCl$$

Фенолы при ~160 °С образуют триарилфосфиты $P(OAr)_3$, которые затем реагируют с фосфористой кислотой с образованием диарилфосфонатов:

$$2P(OAr)_3 + HPO(OH)_2 \longrightarrow 3HPO(OAr)_2$$

Триметилфосфит $P(OMe)_3$ самопроизвольно изомеризуется в диметилфосфонат $MePO(OMe)_2$, тогда как другие триалкилфосфиты вступают в реакцию Михаэлиса–Арбузова с алкилгалогенидами через фосфониевый интермедиат:

$$P(OR)_3 + R'X \longrightarrow \{[R'P(OR)_3]X\} \longrightarrow R'PO(OR)_2 + RX$$

Более подробное обсуждение этого удивительного ряда реакций выходит за рамки настоящего учебника [2].

Гипофосфорная кислота ($H_4P_2O_6$) *и гипофосфаты*

По поводу структуры этих соединений существует большая путаница, но одно ясно: тот факт, что эти соединения диамагнитны, исключает мономерную формулу H_2PO_3. На самом деле известны изомерные формы, показанные в табл. 12.7: а) гипофосфорная кислота и гипофосфаты, в которых оба атома P идентичны и существует прямое P–P-связывание; б) изогипофосфорная кислота и изогипофосфаты, в которых один атом P имеет связь P–H и два разных атома P соединены связью $P^{III}–O–P^{V}$ [23].

Гипофосфорную кислоту $(HO)_2P(O)–P(O)(OH)_2$ обычно получают при контролируемом окислении красного фосфора раствором хлорита натрия при комнатной температуре: тетранатриевая соль $Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$ кристаллизуется при pH 10, а динатриевая соль — при pH 5,2:

$$2P + 2NaClO_2 + 8H_2O \longrightarrow Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O + 2HCl$$

Ионный обмен на кислотной колонке приводит к кристаллическому «дигидрату», который на самом деле является гидроксониевой солью дигидрогипофосфат-аниона $[H_3O]^+_2[(HO)P(O)_2P(O)_2(OH)]^{2-}$; эта соль изоструктурна соответствующей соли аммония, рентгеноструктурный анализ установил для аниона заторможенную (шахматную) конформацию, показанную ниже.

$$\left[(HO)(O)_2P \overset{0{,}217\ нм}{—} P(O)_2(OH)\right]^{2-}$$

(P–O 0,157 нм; P–OH 0,150 нм)

Безводная кислота получается либо при вакуумной дегидратации дигидрата над P_4O_{10}, либо действием H_2S на нерастворимую соль свинца $Pb_2P_2O_6$. Как подразумевалось выше, первый протон каждой группы $–PO(OH)_2$ удаляется легче, чем второй; последовательные константы диссоциации при 25 °C таковы: $pK_1 = 2{,}2$, $pK_2 = 2{,}8$, $pK_3 = 7{,}3$, $pK_4 = 10{,}0$. И $H_4P_2O_6$, и ее дигидрат стабильны при 0 °C в отсутствие влаги. Кислота начинает плавиться (с разложением) при 73 °C, но даже при комнатной температуре происходит перегруппировка и диспропорционирование с образованием смеси изогипофосфорной, пирофосфорной и пирофосфористой кислот, как показано на схеме внизу.

Гипофосфорная кислота очень устойчива по отношению к щелочам и не разлагается даже при нагревании с 80%-ным NaOH до 200 °C. Однако в кислой среде она менее устойчива и гидролизуется даже при 25 °C, причем скорость зависит от pH (например, $t_{1/2} = 180$ дней в 1М HCl, $t_{1/2} < 1$ ч в 4 M HCl):

$$(HO)_2P(O)–P(O)(OH)_2 + H_2O \xrightarrow{pH<0} HP(O)(OH)_2 + P(O)(OH)_3$$

Присутствие групп P–H в продуктах этих реакций было одной из причин путаницы по поводу структур гипофосфорной и изогипофосфорной кислот.

Структура изогипофосфорной кислоты и ее солей может быть установлена при помощи спектроскопии ЯМР ^{31}P, которая показывает присутствие двух разных 4-координированных атомов P, отсутствие связи P–P и наличие группы P–H (также подтверждено спектроскопией КР). Эта кислота образуется при осторожном гидролизе PCl_3 стехиометрическими количествами фосфорной кислоты и воды при 50 °C:

$$(HO)_2P^{V}(O)–P^{V}(O)(OH)_2$$

$H_4P_2O_6$ (гипофосфорная)

$$H–P^{III}(O)(OH)–O–P^{V}(O)(OH)_2 \longrightarrow \left[(HO)_2P^{V}(O)–O–P^{V}(O)(OH)_2 + H–P^{III}(O)(OH)–O–P^{III}(O)(OH)–H\right]$$

$H_4P_2O_6$ (изогипофосфорная) $H_4P_2O_7$ (пирофосфорная) $H_4P_2O_5$ (пирофосфористая)

$$PCl_3 + H_3PO_4 + 2H_2O \xrightarrow{50\,^\circ C} изо\text{-}[H_3(HP_2O_6)] + 3HCl$$

Тринатриевую соль лучше всего получать осторожной дегидратацией смеси эквимолярных количеств гидратированного гидрофосфата натрия и гидрофосфита натрия при 180 °С:

$$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O + NaH_2PO_3 \cdot 2^1/_2H_2O \xrightarrow{180\,^\circ C} Na_3[HP_2O_6] + 15^1/_2H_2O$$

Структурная связь между реагирующими анионами и продуктом схематически показана ниже:

$$\left[O{=}P(O)(O)\text{–}OH \right]^{2-} + \left[HO\text{–}P(=O)(O)\text{–}H \right]^{-}$$

Другие низшие оксокислоты фосфора

Возможность существования связей Р–Н и Р–Р в оксокислотах фосфора, а также легкость полимеризации через связи Р–О–Р позволяет синтезировать бесчисленное количество кислот и их солей. Часто получаются смеси, которые можно разделить бумажной хроматографией, бумажным электрофорезом, тонкослойной хроматографией, ионообменной или гель-хроматографией. [128]. Была проявлена большая изобретательность в разработке подходящих методов синтеза, однако ничего принципиально нового предложено не было. Несколько примеров приведены в табл. 12.9, чтобы показать круг доступных соединений, а также сокращенные названия, которые в этой области оказываются более удобными, нежели систематические названия в соответствии с номенклатурой. В этой системе обозначений показывается последовательность звеньев Р–Р и Р–О–Р, а также степень окисления каждого атома Р в виде верхнего индекса, что позволяет вывести полную формулу (включая группы Р–Н).

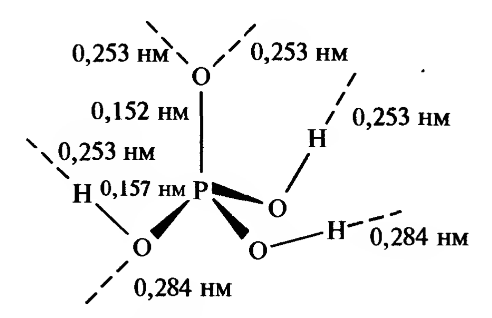
Фосфорные кислоты

В этом разделе рассмотрены ортофосфорная (H_3PO_4), пирофосфорная ($H_4P_2O_7$) и полифосфорные ($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$) кислоты. Некоторые из этих соединений могут быть выделены в чистом виде, но их легкое взаимопревращение делает эту область химии фосфора намного более сложной, чем может показаться на первый взгляд. Соответствующие фосфаты обсуждаются в последующих разделах, как и циклические метафосфорные кислоты $(HPO_3)_n$, полиметафосфорные кислоты $(HPO_3)_n$ и их соли.

Ортофосфорная кислота — необыкновенное соединение: она может быть получена в чистом виде только в кристаллическом состоянии (т. пл. 42,35 °С), а при плавлении проистекает медленная самодегидратация до дифосфорной кислоты:

$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2O + H_4P_2O_7$$

Вблизи точки плавления равновесие достигается только через несколько недель и реакция идет медленно, однако процесс протекает быстрее при более высоких температурах. Реакция сопровождается очень быстрым автопротолизом (см. ниже) в результате в расплаве появляются некоторые новые (ионные) частицы. С повышением концентрации этих различных частиц температура плавления медленно уменьшается, пока не достигнет 34,6 °С при равновесии, что соответствует примерно 6,5 мол.% дифосфата [129]. Медленная кристаллизация стехиометрической молекулярной H_3PO_4 из этого изокомпозиционного расплава постепенно обращает равновесие, и температура плавления в конце концов увеличивается до исходного значения. Кристаллическая H_3PO_4 обладает слоистой структурой с водородными связями; каждая молекула $PO(OH)_3$ связана с шестью другими водородными связями двух типов: с длиной 0,253 и 0,284 нм. Более короткие связывают группы ОН и Р=О, более длинные — две ОН-группы соседних молекул.



Большое количество водородных связей сохраняется при плавлении, поэтому жидкая фосфорная кислота — это вязкая, сиропообразная жидкость, которая легко переохлаждается. При 45 °С (чуть выше точки плавления) вязкость составляет 76,5 сантипуаз (сПз) и увеличивается до 177,7 сПз при 25 °С. Эти значения можно сравнить с аналогичными данными для воды при 20 °С (1,00 сПз) и для безводной H_2SO_4 при 25 °С (24,5 сПз). Как показано в таблице (с. 483) [129], вязкость тридейтерофосфорной кислоты еще выше; дейтерирование также повышает температуру плавления и плотность.

16—2866

Таблица 12.9. Некоторые низшие оксокислоты фосфора (верхние индексы в сокращенном обозначении указывают степени окисления)

Формула (основность)	Структурная формула	Сокращенное обозначение	Формула (основность)	Структурная формула	Сокращенное обозначение
$H_4P_2O_4$ (2)	$H-P(=O)(OH)-P(=O)(OH)-H$	$\overset{2}{P}-\overset{2}{P}$	$H_5P_3O_9$ (5)	$HO-P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)-P(=O)(OH)-OH$	$\overset{5}{P}-O-\overset{4}{P}-\overset{4}{P}$
$H_4P_2O_5$ (3)	$H-P(=O)(OH)-P(=O)(OH)-OH$	$\overset{2}{P}-\overset{4}{P}$	$H_6P_4O_{11}$ (6)	$HO-P(=O)(OH)-P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)-P(=O)(OH)-OH$	$\overset{4}{P}-\overset{4}{P}-O-\overset{4}{P}-\overset{4}{P}$
$H_4P_2O_6$ (3)	$H-P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)-OH$	$\overset{3}{P}-O-\overset{5}{P}$	$H_4P_4O_{10}$ (4)	цикл из двух фрагментов $-P(=O)(OH)-P(=O)(OH)-O-$	$(-\overset{4}{P}-\overset{4}{P}-O-)_2$ кольцо
$H_5P_3O_7$ (4)	$H-P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)-P(=O)(OH)-OH$	$\overset{3}{P}-O-\overset{4}{P}-\overset{4}{P}$	$H_6P_6O_{12}$ (6)	шестичленный цикл из фрагментов $-P(=O)(OH)-$	$(-\overset{3}{P}-)_6$ кольцо
$H_5P_3O_8$ (5)	$HO-P(=O)(OH)-P(=O)(OH)-P(=O)(OH)-OH$	$\overset{4}{P}-\overset{3}{P}-\overset{4}{P}$			

Свойство	H_3PO_4	D_3PO_4	$H_3PO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$
Т. пл., °С	42,35	46,0	29,30
Плотность (25 °С, переохлажд.), $г \cdot см^{-3}$	1,8683	1,9083	1,7548
η (25 °С), сантипуаз	177,5	231,8	70,64
κ, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$4{,}68 \cdot 10^{-2}$	$2{,}82 \cdot 10^{-2}$	$7{,}01 \cdot 10^{-2}$

Несмотря на огромную вязкость, расплавленные H_3PO_4 и D_3PO_4 очень хорошо проводят электричество; было показано, что это происходит благодаря высокой степени самоионизации (автопротолиза) и механизму эстафетной проводимости с перескоком протонов для ионов $H_2PO_4^-$ [129, 130]:

$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4PO_4^+ + H_2PO_4^- \qquad (1)$$

Вдобавок, дифосфатная группа также депротонируется:

$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2O + H_4P_2O_7 \rightleftharpoons H_3O^+ + H_3P_2O_7^-$$

$$H_3P_2O_7^- + H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4PO_4^+ + H_2P_2O_7^{2-}$$

$$\text{т.е. } 3H_3PO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + H_4PO_4^+ + H_2P_2O_7^{2-} \qquad (2)$$

При равновесии моляльные концентрации H_3O^+ и $H_2P_4O_7^{2-}$ равны ~0,28 каждая, для $H_2PO_4^-$ ~0,26, таким образом концентрация $H_4PO_4^+$ составляет 0,54. Эти значения в 20–30 раз выше, чем концентрации ионов в расплавленной H_2SO_4, а именно (моляльные концентрации): $[HSO_4^-]$ 0,0178, $[H_3SO_4^+]$ 0,0135 и $[HS_2O_7^-]$ 0,0088 (см. т. 2, с. 63). Из-за очень высокой вязкости расплавленной H_3PO_4 электрическая проводимость за счет нормальной миграции ионов незначительна, а высокая электропроводность возникает из-за быстрых перескоков протонов, за которыми следует довольно медленная реориентация с участием иона $H_2PO_4^-$, связанного водородными связями с молекулами растворителя (рис. 12.17). Обратите внимание, что тетраэдрический ион $H_4PO_4^+$, т.е. $[P(OH)_4]^+$, как и ион NH_4^+ в жидком NH_3, не участвует в механизме эстафетной проводимости, так как из-за отсутствия дипольного момента не происходит предпочтительной ориентации в наложенном электрическом поле; соответственно, любой перескок протонов будет происходить случайно по всем направлениям независимо от наложенного электрического поля и, таким образом, не внесет никакого вклада в электропроводность.

Добавление необходимого количества воды к безводной H_3PO_4 или кристаллизация из концентрированного водного раствора сиропообразной фосфорной кислоты приводит к образованию полугидрата $2H_3PO_4 \cdot H_2O$ в виде когруэнтно плавящегося соединения (т. пл. 29,3 °С). Кристаллическая структура [131] показывает присутствие двух похожих молекул H_3PO_4, которые вместе с молекулой H_2O связаны в трехмерную сетку водородных связей: каждый из девяти атомов O участвует в образовании по крайней мере одной относительно прочной связи O–H···O (0,255–0,272 нм), межатомные расстояния в P=O (0,149 нм) и P–OH (0,155 нм) немного меньше, чем соответствующие расстояния в H_3PO_4. Водородные связи сохраняются и в расплаве, и проводимость по эстафетному механизму даже выше, чем у безводной кислоты (см. таблицу вверху).

В разбавленных водных растворах H_3PO_4 ведет себя как сильная кислота, но только один из атомов водорода отщепляется легко, вторая и третья константы ионизации последовательно снижаются на ~10^5. Так, при 25 °С:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$$

$$K_1 = 7{,}11 \cdot 10^{-3};\ pK_1 = 2{,}15$$

Рис. 12.17. Схематическое представление механизма эстафетной проводимости с участием ионов $[H_2PO_4]^-$ в расплавленной фосфорной кислоте

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$
$$K_2 = 6{,}31 \cdot 10^{-8};\ pK_2 = 7{,}20$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$$
$$K_3 = 4{,}22 \cdot 10^{-13};\ pK_3 = 12{,}37$$

Соответственно кислота образует три ряда солей, например NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 (с. 487). Типичная кривая титрования в этой системе показана на рис. 12.18: видны три ступени с двумя перегибами при pH 4,5 и 9,5. Первая точка перегиба, соответствующая образованию NaH_2PO_4, может быть обнаружена с помощью такого индикатора, как метиловый оранжевый ($pK_i = 3{,}5$), а вторая, соответствующая образованию Na_2HPO_4, может быть определена конечной точкой фенолфталеина ($pK_i = 9{,}5$). Третья точка эквивалентности не может быть обнаружена с использованием цветного индикатора. Между двумя скачками pH с прибавлением NaOH изменяется довольно медленно — это пример буферного действия[3]. В самом деле, один из стандартных буферных растворов, используемых в аналитической химии, представляет собой эквимолярную смесь Na_2HPO_4 и KH_2PO_4. Другой важный буфер, разработанный с целью иметь значение pH, близкое к pH крови, состоит из 0,03043 M Na_2HPO_4 и 0,008695 M KH_2PO_4, т.е. в мольном соотношении 3,5 : 1 (pH 7,413 при 25 °C).

Концентрированная H_3PO_4 — одна из важнейших кислот в химической промышленности, она вырабатывается в огромных количествах для производства фосфатных удобрений и для многих других целей (см. дополнение 12.5). Два основных процесса (так называемые «термический» и «влажный», или экстракционный) используются в зависимости от требуемой чистоты продукта. «Термический» процесс дает концентрированную кислоту, практически свободную от примесей, и используется в тех случаях, когда продукт предназначен для потребления человеком (см. также с. 488); в этом процессе струя расплавленного фосфора сжигается в смеси воздуха и пара в камере сгорания из нержавеющей стали:

$$P_4 + 5O_2 \longrightarrow P_4O_{10} \xrightarrow{6H_2O} 4H_3PO_4$$

Этим методом можно получить кислоту любой концентрации до 84 мас.% P_4O_{10} (72,42% P_4O_{10} соответствует безводной H_3PO_4), но обычно про-

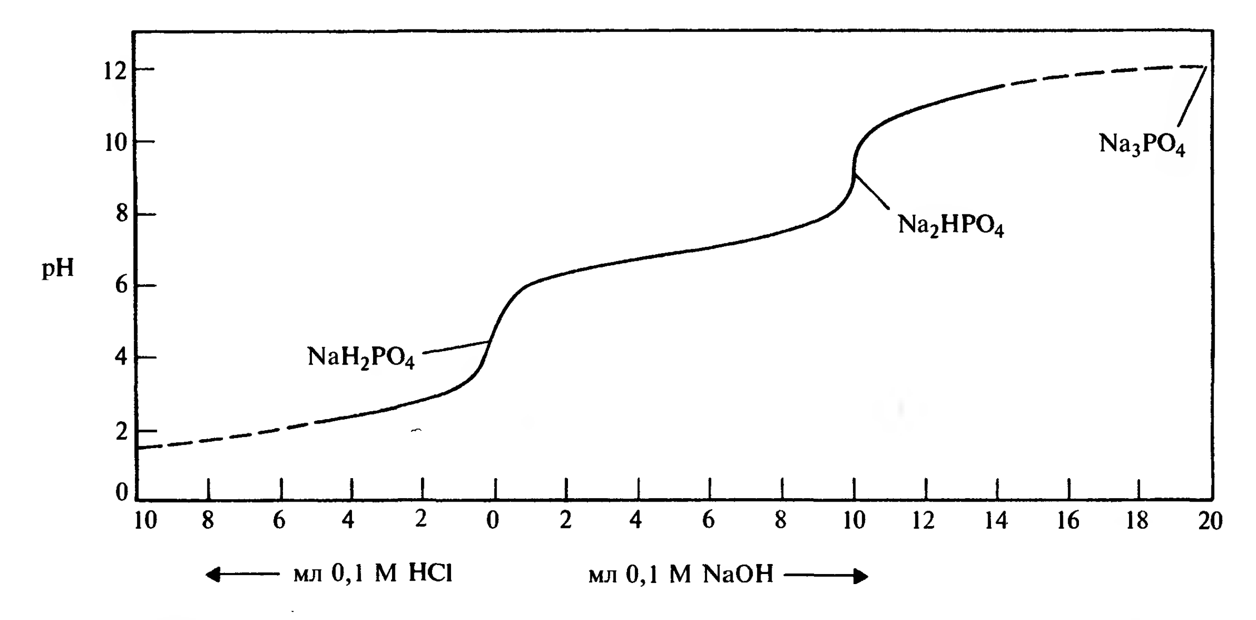


Рис. 12.18. Кривая нейтрализации для водной ортофосфорной кислоты. По техническим причинам показанная кривая относится к 10 см³ 0,1 M NaH_2PO_4, оттитрованного (слева) 0,1 M водной HCl и (справа) 0,1 M водным NaOH. Показана также экстраполяция к точкам, соответствующим 0,1 M H_3PO_4 (pH 1,5) и 0,1 M Na_3PO_4 (pH 12,0)

[3] Буферный раствор — это такой раствор, который сопротивляется изменению pH при разбавлении и при добавлении кислот или щелочей. Он состоит из раствора слабой кислоты (например, $H_2PO_4^-$) и ее сопряженного основания (HPO_4^{2-}) и наиболее эффективен при одинаковой концентрации таких частиц. Например, при 25 °C смесь эквимолярных количеств Na_2HPO_4 и KH_2PO_4 имеет pH 6,654, при концентрации каждого 0,2 M и pH 6,888 при концентрациях 0,01 M. Центральная часть рис. 12.18 показывает изменение pH в буфере (смесь эквимолярных количеств Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4) при концентрации 0,033 M (проверьте это утверждение!). Подробное обсуждение буферных растворов можно найти в учебниках по волюмометрическому (объемному) анализу.

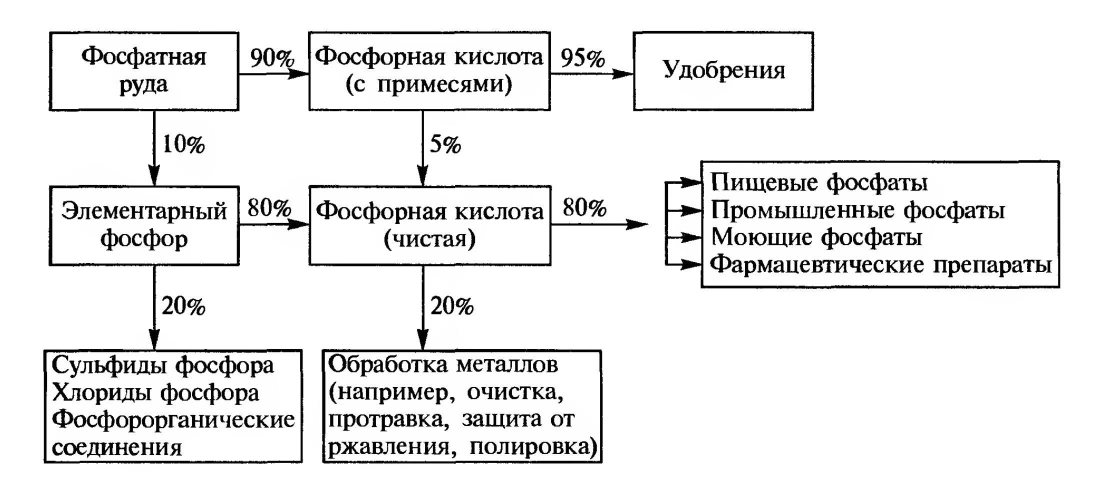
Дополнение 12.5. Промышленное производство и применение H_3PO_4 [3–5, 8, 9, 11, 132]

Фосфорная кислота [132] производится в огромных масштабах и в разных по концентрации и чистоте формах. Таким образом, удобнее представить данные в пересчете на содержание P_4O_{10} (соответствующие значения для содержащейся безводной H_3PO_4 можно получить умножением на 1,380; хотя эти цифры могут ввести в заблуждение, если решить, что производится именно безводная кислота). Мировое производство в 1986 г. составило более 43 млн т (в пересчете на P_4O_{10}) и распределились следующим образом:

Производство фосфорной кислоты (млн т в год в пересчете на P_4O_{10})

Регион	Северная Америка	СССР и Восточная Европа	Африка	Западная Европа	Азия, Австралия и Океания	Центральная и Южная Америка	Ближний Восток
«P_4O_{10}»	13,1	10,6	6,1	5,0	3,9	2,4	1,5

Производство до сих пор возрастает во многих странах. «Термическая» кислота (получаемая окислением фосфора в присутствии водяного пара) примерно в три раза дороже «влажной» (экстракционной) кислоты (получаемой при обработке фосфатной руды серной кислотой). Современное производство и применение кислоты можно представить в виде следующей схемы:



Многие из этих областей применения уже обсуждались, другие рассматриваются в следующих разделах (с. 488, 491).

Применение фосфорной кислоты в обработке металлов началось с 1869 г., когда был выдан британский патент на метод предотвращения ржавления каркаса корсета под действием влажного воздуха и пота. Метод заключался во внедрении ионов определенных металлов в фосфатирующий раствор (особенно Mn, Fe и Zn); и сегодня таким же образом защищают от коррозии самые разные металлические предметы: гайки, болты, винты, инструменты, детали автомобильных двигателей, шестерни и т.д. Кроме того, в корпусах автомобилей, холодильниках, стиральных машинах и других электроприборах с окрашенными или эмалированными поверхностями также используются фосфатированные слои для предотвращения появления пузырей или отслаивания краски. Простой процесс погружения может занимать до 2 ч при 90 °С, но его можно ускорить в 25 раз добавлением небольших количеств окислителя, такого как $NaNO_3$ или $Cu(NO_3)_2$. Фосфатированное цинковое покрытие обычно имеет толщину ~0,6 мкм (т.е. 2,2 г · $м^{-2}$). Другой важный процесс — это химическое полирование металлического алюминия, которое вытеснило хромирование в отделке автомобилей и других изделий: металл погружается при 91–99 °С в раствор, содержащий 95 весовых частей 85%-ной H_3PO_4, 4 части 68%-ной HNO_3 и 0,01%-ный $Cu(NO_3)_2$; затем следует электролитическое анодирование, в результате чего образуется зеркальная поверхность прозрачного защитного слоя Al_2O_3.

Полифосфорная кислота на подложке из диатомита (с. 322) — катализатор в нефтехимическом производстве для полимеризации, алкилирования, дегидрирования и низкотемпературной изомеризации углеводородов. Фосфорная кислота также используется в производстве активированного угля (с. 260). Кроме применения в производстве удобрений (с. 488), свободная фосфорная кислота может использоваться в качестве стабилизатора для глинистых почв: небольшие добавки H_3PO_4 во влажных условиях постепенно выщелачивают Al и Fe из глины, а затем эти вещества образуют полимерные фосфаты, которые свяжут вместе частички глины. На сходных процессах основано и применение в составе цементов для зубных пломб, хотя в этом случае необходима чистая кислота.

Самое значительное потребление чистой водной фосфорной кислоты связано с получением различных солей для использования в пищевой прмышленности, производстве моющих средств и зубных паст (с. 488). При сильном разбавлении свободная кислота нетоксична и не имеет запаха; она широко применяется для придания кислого или терпкого вкуса многим безалкогольным напиткам («газировкам»), таким как различные колы (~0,05% H_3PO_4, pH 2,3), шипучие напитки из корнеплодов, приправленные мускатным маслом (~0,01% H_3PO_4, pH 5,0), и шипучий напиток с экстрактом сассапарили (~0,01% H_3PO_4, pH ~4,5).

мышленный продукт содержит 75–85% (и называется безводной H_3PO_4). Полугидрат (с. 483) соответствует 91,58% H_3PO_4 (66,33% P_4O_{10}). Более старый «влажный» (или «гипсовый») процесс включает в себя обработку фосфатной руды (с. 446) серной кислотой и описывается следующим формальным уравнением:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 10H_2O \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + HF$$

Гипс отфильтровывают вместе с другими нерастворимыми веществами, такими как кремнезем; фтор удаляется в виде нерастворимого Na_2SiF_6. Полученная таким образом разбавленная фосфорная кислота (35–70% H_3PO_4 в зависимости от оборудования) затем концентрируется путем упаривания. Она обычно имеет темно-зеленый или коричневый цвет и содержит много металлических примесей (Na, Mg, Ca, Al, Fe и т.д.), а также остаточные сульфаты и фториды; тем не менее она пригодна для производства фосфатных удобрений, для применения в металлургии и т.д. (см. дополнение 12.5).

Дифосфорная кислота $H_4P_2O_7$ становится преобладающим веществом в системе P_4O_{10}/H_2O по мере концентрирования: действительно, на фазовой диаграмме видно, что, кроме полугидрата (т. пл. 29,30 °С) и ортофосфорной кислоты (т. пл. 42,35 °С), единственное конгруэнтно плавящееся соединение — это $H_4P_2O_7$. Это соединение имеет 2 формы: метастабильную модификацию (т. пл. 54,3 °С) и стабильную форму (т. пл. 71,5 °С), однако в расплавленном состоянии оно представляет собой изокомпозиционную смесь различных полифосфорных кислот и продуктов их автопротолиза. Равновесие достигается медленно, и реальный состав расплава зависит от точной стехиометрии и от температуры (рис. 12.19) [133]. Для номинальной стехиометрии $H_4P_2O_7$ типичные концентрации соединений типа $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (от $n = 1$, т.е. H_3PO_4, до $n = 8$) следующие:

n	1	2	3	4	5	6	7	8
мол.%	35,0	42,6	14,6	5,0	1,8	0,7	0,3	0,1

Таким образом, хотя $H_4P_2O_7$ и является преобладающим соединением в смеси, H_3PO_4, $H_5P_3O_{10}$, $H_6P_4O_{13}$ и высшие полифосфорные кислоты также присутствуют в существенных количествах. Обратите внимание, что в таблице приведены молярные % частиц каждого вида, тогда как графики на рис. 12.19 построены для весовых % P_2O_5, соответствующих каждой указанной кислоте.

В разбавленном водном растворе $H_4P_2O_7$ — немного более сильная кислота, чем H_3PO_4; четыре константы диссоциации при 25° таковы: $K_1 \approx 10^{-1}$, $K_2 \approx 1{,}5 \cdot 10^{-2}$, $K_3 = 2{,}7 \cdot 10^{-7}$ и $K_4 = 2{,}4 \cdot 10^{-10}$. Соответствующие отрицательные десятичные логарифмы равны: $pK_1 \approx 1{,}0$, $pK_2 \approx 1{,}8$, $pK_3 = 6{,}57$ и

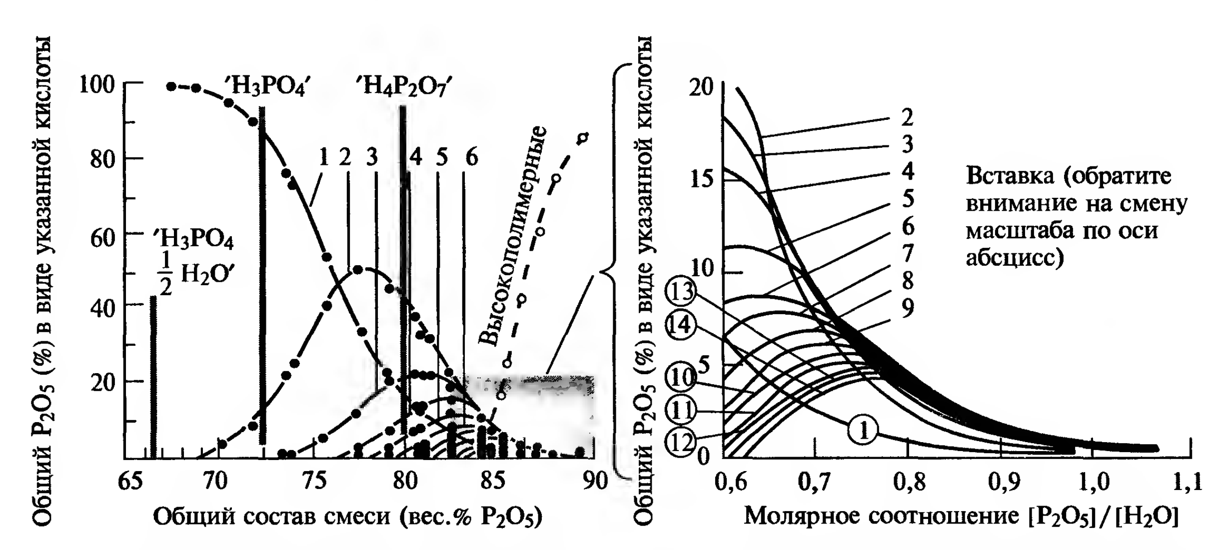


Рис. 12.19. Состав сильных фосфорных кислот (в пересчете на содержание P_2O_5 (вес. %) в каждой кислоте) в зависимости от стехиометрического состава смеси. Указаны стехиометрические составы трех конгруэнтно плавящихся соединений: $H_3PO_4 \cdot 1/2\ H_2O$, H_3PO_4 и $H_4P_2O_7$. Составы с содержанием P_2O_5 более 82 вес.% показаны в большем масштабе на вставке справа; в данном случае стехиометрия выражена молярным соотношением $[P_2O_5]/[H_2O]$. (Для сравнения: $H_4P_2O_7$ соответствует молярному соотношению 0,500; $H_5P_3O_{10}$ — соотношению 0,600; $H_6P_4O_{13}$ — 0,667 и т.д.). На обеих диаграммах кривые, обозначенные 1, 2, 3,..., относятся к орто-, ди-, три-... фосфорным кислотам, а «высокополимерные» — к высокополимерному материалу, гидролизованному из колонки

Таблица 12.10. Факторы, влияющие на скорость разложения дифосфатов

Фактор	Влияние на скорость
Температура	В 10^5—10^6 раз быстрее от 0 до 100 °C
pH	В 10^3—10^4 раз быстрее от основания к кислоте
Ферменты	В 10^5—10^6 раз быстрее
Коллоидные гели	В 10^4—10^5 раз быстрее
Комплексообразующие катионы	Часто намного быстрее
Концентрация	Приблизительно пропорционально
Ионное окружение в растворе	Изменение в несколько раз

$pK_4 = 9{,}62$. Звено P–O–P кинетически устойчиво к гидролизу в разбавленных нейтральных растворах при комнатной температуре; время полупревращения для данной реакции порядка нескольких лет. Такое гидролитическое разложение полифосфатов имеет большое значение для некоторых биологических систем, поэтому его исследованию уделялось большое внимание. Некоторые факторы, влияющие на скорость деградации полифосфатов, представлены в табл. 12.10.

Ортофосфаты [23, 64]

Фосфорная кислота образует несколько рядов солей, в которых кислые атомы H последовательно замещаются на различные катионы; многие из этих соединений находят широкое применение в различных сферах человеческой деятельности.

Ортофосфаты лития практического значения не имеют и отличаются от фосфатов других щелочных металлов своей нерастворимостью. Известно по крайней мере 10 кристаллических гидратированных или безводных ортофосфатов натрия, которые можно разделить на три группы:

$Na_3PO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 0$, $^1/_2$, 6, 8, 12)
$Na_2HPO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 0$, 2, 7, 8, 12)
$NaH_2PO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 0$, 1, 2),
$NaH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$ [т.е. $NaH_5(PO_4)_2$]
$NaH_2PO_4 \cdot Na_2HPO_4$ [т.е. $Na_3H_3(PO_4)_2$]
и $2NaH_2PO_4 \cdot Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$

Точно так же известно не менее 10 хорошо изученных ортофосфатов калия и несколько аналогичных соединений аммония. Наличие большого числа водородных связей во многих таких соединениях приводит к значительной сложности их структур и часто обусловливает важные свойства (см. ниже). Фосфаты моно- и динатрия в промышленности получают нейтрализацией водной H_3PO_4 кальцинированной содой (безводным Na_2CO_3, с. 93). Однако получение тринатриевых солей требует использования более дорогого NaOH для замещения третьего атома водорода. Необходим тщательный контроль концентрации и температуры для избежания одновременного образования пирофосфатов (дифосфатов). Сложность структуры видна при рассмотрении соединения $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, которое на самом деле кристаллизуется с различными количествами NaOH вплоть до предельного состава $4(Na_3PO_4 \cdot 12H_2O) \cdot NaOH$. Структура построена из октаэдрических частиц $[Na(H_2O)_6]$, которые соединяются, образуя состоящие из 6 октаэдров «гексагональные» кольца, последние формируют бесконечную двумерную сетку общего состава $\{Na(H_2O)_4\}$; между слоями располагаются группы $\{PO_4\}$, присоединенные к ним водородными связями [134]. Некоторые примеры промышленного, бытового и научного использования ортофосфатов натрия, калия и аммония привепдены в дополнении 12.6.

Ортофосфаты кальция особенно важны в производстве удобрений, велика их роль в формировании костей и зубов, они находят бесчисленные промышленные и бытовые применения (см. дополнение 12.6). Они также служат основным источником фосфора и фосфорных химикатов и встречаются в огромных месторождениях апатитов и фосфоритов (см. с. 446). Основные соединения, присутствующие на фазовой диаграмме системы $CaO–H_2O–P_4O_{10}$, следующие: $Ca(H_2PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Ca(HPO_4) \cdot nH_2O$ ($n = 0$, $^1/_2$, 2), $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_2PO_4(OH) \cdot 2H_2O$, $Ca_5(PO_4)_3OH$ (т.е. апатит), $Ca_4P_2O_9$ [вероятно, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$] и $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$.

Во всех этих ортофосфатах щелочных и щелочноземельных металлов присутствуют дискретные, приблизительно правильные тетраэдрические группы PO_4, в которых расстояния P–O обычно составляют $0{,}153 \pm 0{,}003$ нм, а угол O–P–O находится в интервале $109 \pm 5°$. Наличие большого числа водородных связей и взаимодействия M–O часто вызывают существенные отклонения от чисто ионной

Дополнение 12.6. Применение ортофосфатов [9]

Применение фосфатов удивительно разнообразно как в быту, так и в промышленности, однако их присутствие буквально повсюду и существенное влияние на повседневную жизнь часто недооценивается. Удобнее сначала перечислить конкретные области применения отдельных соединений и указать свойства, на которых они основаны; а затем дать краткое обобщение и показать взаимосвязи между различными областями применения. Наиболее широко используются различные фосфатные соли Na, K, NH_4 и Ca. Применение ди-, три- и полифосфатов см. на с. 491–493.

Na_3PO_4 дает сильнощелочную среду в водных растворах и, таким образом, является важным компонентом чистящих порошков, растворителей для красок и омылителей жиров. Его комплекс с NaOCl $[(Na_3PO_4 \cdot 11H_2O)_4 \cdot NaOCl]$ также дает сильнощелочную среду (1%-ный раствор имеет pH 11,8), вдобавок он выделяет активный хлор при увлажнении; эта комбинация чистящего, отбеливающего и бактерицидного действия делает аддукт ценным компонентом порошков для автоматических посудомоечных машин.

Na_2HPO_4 широко используется как компонент буферных растворов (с. 484). Применение дигидрата (в концентрации ~2%) в качестве эмульгатора в производстве пастеризованного сыра было запатентовано Дж. Крафтом в 1916 г.; это вещество используется до сих пор вместе с нерастворимым метафосфатом натрия или со смешанным фосфатом $Na_{15}Al_3(PO_4)_8$ для производства сыра в огромных масштабах. Несмотря на многочисленные исследования, причина, по которой фосфатные соли действуют как эмульгаторы, до сих пор не очень понятна. Na_2HPO_4 также добавляют (~0,1%) к выпариваемому молоку для поддержания правильного баланса Ca : PO_4 и чтобы предотвратить превращение молочного порошка в кашу. Прибавление его на уровне 5% к рассолу (15–20%-ный раствор NaCl) для маринования говядины делает продукт более нежным и сочным, так как предотвращает выделение соков при последующем приготовлении. Еще одно важное применение в пищевой промышленности — модификатор крахмала: маленькие добавки увеличивают способность образовывать стабильные гели в холодной воде (смеси для пудингов мгновенного приготовления), а добавление 1% к мучным продуктам увеличивает pH до уровня чуть выше 7 и дает каши быстрого приготовления.

NaH_2PO_4 — твердая кислота, растворимая в воде; это свойство находит применение (вместе с $NaHCO_3$) в шипучих слабительных таблетках, а также в качестве регулятора pH воды для паровых котлов. Он также используется как мягкий фосфатирующий агент для стальных поверхностей и как компонент красок для металлов.

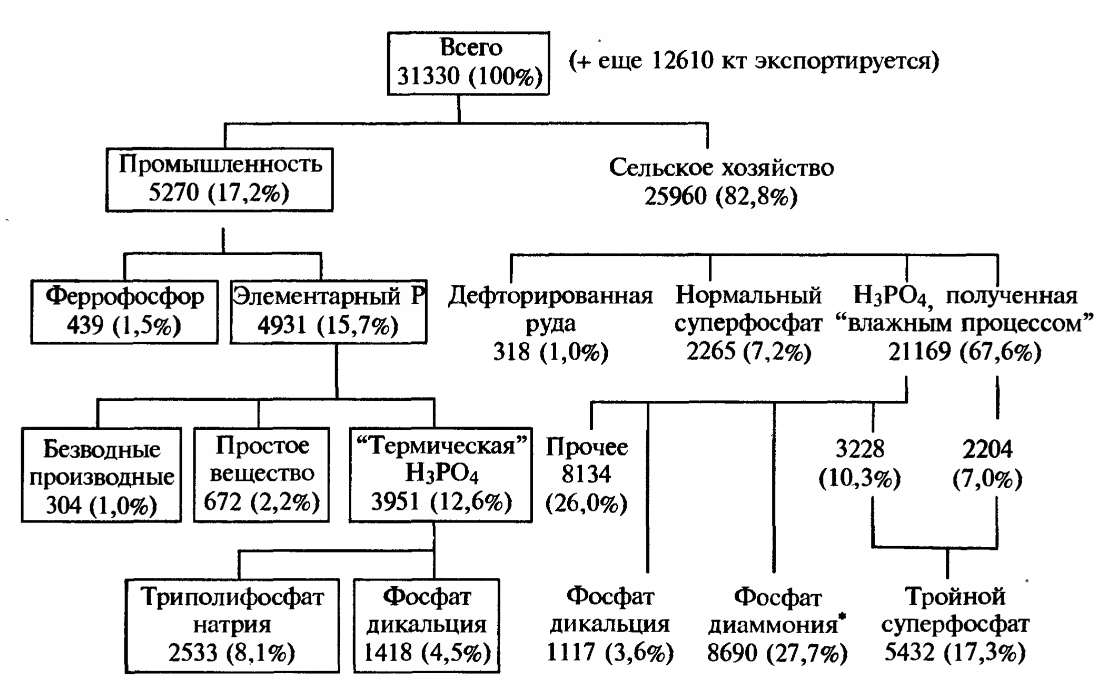
K_3PO_4 (как и Na_3PO_4) дает сильнощелочную среду в водном растворе и используется для абсорбции H_2S из газовых потоков; раствор может быть регенерирован простым нагреванием. K_3PO_4 также используется в качестве фонового электролита для контроля стабильности синтетического латекса при полимеризации стиролбутадиеновых каучуков. Буферное действие K_2HPO_4 уже упоминалось (с. 484), поэтому его добавляют в качестве ингибитора коррозии в охлаждающие агенты для автомобильных радиаторов; эти жидкости без таких добавок склонны становиться кислотными из-за медленного окисления гликольного антифриза. KH_2PO_4 — пьезоэлектрик (с. 62) и находит применение в сонарных системах на подводных лодках. Для многих других целей предпочитают, однако, более дешевые соли натрия, если нет каких-либо особых преимуществ у калиевой соли. Один из примеров — специальное сбалансированное удобрение $[KH_2PO_4 \cdot (NH_4)_2HPO_4]$, которое содержит 10,5% N, 53% P_2O_5 и 17,2% K_2O (т.е. N : P : K = 10 : 53 : 17)

$(NH_4)_2HPO_4$ и $(NH_4)H_2PO_4$ могут заменять друг друга в качестве специализированных удобрений и питательных веществ для ферментативных питательных сред; они весьма дороги, однако высокая концентрация активных ингредиентов в них компенсирует это, особенно в тех местах, где высоки цены на транспорт. Действительно, на производство $(NH_4)_2HPO_4$ в гранулированной или жидкой форме расходуется больше фосфатной руды, чем на любой другой конечный продукт (более 8 млн т в год только в США в 1974 г.). Фосфаты аммония также широко используются как антипирены для целлюлозных материалов, оптимальное количество для обработки — примерно 3–5% от сухого веса. Их действие, вероятно, связано с легкой диссоциацией на NH_3 и H_3PO_4 при нагревании; H_3PO_4 затем катализирует разложение целлюлозы на медленно горящий уголь (углерод) и тем самым (вместе с подавлением летучих воспламеняющихся веществ) тушит огонь. Так как фосфаты аммония растворимы, они используются в основном для занавесок, театральных декораций и одноразовых бумажных платьев или костюмов. Родственное соединение фосфат мочевины $(NH_2CONH_2 \cdot H_3PO_4)$ также использовалось для придания огнестойкости хлопчатобумажным тканям: материал пропитывается концентрированным водным раствором, высушивается (15%-ный избыток веса) и вулканизируется при 160 °C для закрепления антипирена на целлюлозных волокнах. Преимущество в том, что антипирен не смывается, однако прочность ткани при этом немного снижается.

Фосфаты кальция находят широкое применение как в пищевой промышленности, так и в качестве удобрений. Об огромном масштабе производства по переработке фосфатной руды уже говорилось (с. 446), более подробно основные показатели представлены на схеме (килотонны в год и %, США 1974 г.).

Решающая роль Ca и PO_4 в качестве пищевых добавок для нормального роста здоровых костей, зубов, мышц и нервных клеток давно признана. Неклеточная часть кости среднего взрослого человека состоит на ~60% из определенной формы «фосфата трикальция» $[Ca_5(PO_4)_3OH]$; зубы состоят из этого вещества на ~70%; в среднем человек носит 3,5 кг этого материала в своем теле. Фосфаты в человеческом теле восполняются в непрерывном цикле, а использованный фосфор уносится кровью в почки и затем выделяется с мочой, в основном в виде $Na(NH_4)HPO_4$. Средний взрослый человек выделяет 3–4 г (в пересчете на PO_4) ежедневно (см. открытие фосфора в моче Брандом, с. 444).

Фосфаты кальция применяются в пекарных кислотах, зубных пастах, минеральных добавках и кормах для скота. $Ca(H_2PO_4)_2$ был предложен в качестве кислоты для разрыхлителей в конце XIX в. (вместо винного камня $KHC_4H_4O_6$), однако сегодня большее применение находит моногидрат (предложен в 1930-е гг.). Простой пекарный порошок — смесь $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $NaHCO_3$ с добавлением ~40% крахмала — склонен выделять CO_2 слишком быстро во время поднятия теста; поэтому предпочтение отдается комбинированному пекарному порошку, который также содержит медленно действующую кислоту



* Обратите внимание, что аммонизация H_3PO_4 с целью получения гранулированных или жидких фосфатов аммония потребляет больше фосфатной руды в США, чем любой другой конечный продукт.

$NaAl(SO_4)_2$. Около 90% всех пекарских порошков для домашнего употребления в США в настоящее время используют такие комбинации, например:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2NaHCO_3 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O + «Na_2Ca(HPO_4)_2»$$

$$NaAl(SO_4)_2 + 3NaHCO_3 \xrightarrow{H_2O} 3CO_2 + Al(OH)_3 + 2Na_2SO_4$$

Типичный порошок содержит 28% $NaHCO_3$, 10,7% $Ca(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, 21,4% $NaAl(SO_4)_2$ и 39,9% крахмала; масштаб производства достигает 10^5 тонн в год.

В зубных пастах $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ впервые был использован для замены мела в качестве мягкого абразивного и полирующего агента в начале 1930-х гг. Он до сих пор широко используется при условии, что зубная паста не содержит фторида, так как он будет осаждаться в виде CaF_2 и таким образом удалять нужный анион. Около 25 000 т $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ используется для этих целей ежегодно в США; это соединение обычно составляет 50 вес.% зубной пасты. Первая фторидная зубная паста содержала 39% дифосфата $Ca_2P_2O_7$, который наименее растворим и самый инертный из всех фосфатов кальция. Его получают осторожной дегидратацией $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ при 150 °C, а затем при температуре выше 400 °C. Соединение было впервые использовано в зубной пасте «Crest» компании «Проктер & Гэмбл»; эта паста также содержала 0,4% SnF_2 и 1% $Sn_2P_2O_7$.

Синтетический $Ca_5(PO_4)_3OH$ добавляют в столовую соль (1–2%) для придания ей лучшей текучести, для этих же целей его добавляют в гранулированный сахар, пекарские порошки и даже в удобрения. Данное вещество получают путем прибавления H_3PO_4 к суспензии гидратированной извести — это обратный порядок добавления реагентов по сравнению с методом получения $Ca(H_2PO_4)_2$ и $CaHPO_4$, так как здесь цель состоит в депротонировании всех трех OH-групп. Полученное соединение крайне малорастворимо и осаждается в виде очень маленьких частиц (диаметром ~0,5–3 мкм).

Идея превращения нерастворимого «фосфата трикальция» или фосфатной руды в растворимый «фосфат монокальция» $Ca(H_2PO_2)_2$ зародилось в 1830-х гг., когда Ю. фон Либих обнаружил, что из обработанных кислотой костей получается хорошее удобрение. Ограниченные запасы костей (даже включая старые поля битв!) были вскоре вытеснены копролитами и апатитами Саффолка, хотя огромные месторождения Северной Африки еще не были известны. Промышленное производство фосфатных удобрений зародилось в Англии (Лоес, 1843 г.); оно быстро росло, что хорошо видно по росту мировой добычи фосфатной руды, которая подскочила от 500 т в 1847 г. до 500 кт в 1880 г., 3,1 млн т в 1900 г, в настоящее время добыча превышает 150 Мт в год (с. 446). Этот беспрецедентный спрос на фосфорные удобрения, конечно, тесно связан с пищевыми потребностями все растущего населения планеты, которое достигло 1 миллиарда (10^9) в 1830 г., 2 миллиардов в 1930 г., 3 миллиардов в 1960 г., 4 миллиардов в 1974 г. и по оценкам должно составлять более 8 миллиардов к концу XX столетия.

«Суперфосфат» в настоящее время получают добавлением H_2SO_4 к мелко раздробленной фосфатной руде. Реакция сильно экзотермична:

$$2Ca_5(PO_4)_3F + 7H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow 7CaSO_4 + 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2HF$$

$CaSO_4$ или его гидрат (гипс) играют лишь роль нежелательных разбавителей. Их присутствия можно избежать, если использовать H_3PO_4 вместо H_2SO_4 для подкисления, таким образом получают «тройной суперфосфат»:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 + H_2O \longrightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF$$

Тройной суперфосфат содержит почти в три раза больше доступного (растворимого) P_2O_5, чем обычный суперфосфат; отсюда и название (40–50 вес.% по ср. с 18–20 вес.%).

SiO_2:

$$\text{Кварц} \xrightleftharpoons{867\,^\circ C} \text{Тридимит} \xrightleftharpoons{1470\,^\circ C} \text{Кристобалит} \xrightleftharpoons{1713\,^\circ C} \text{Расплав}$$

$$\beta \xrightleftharpoons{573\,^\circ C} \alpha \qquad \beta \xrightleftharpoons{117\,^\circ C} \alpha_1 \xrightleftharpoons{163\,^\circ C} \alpha_2 \qquad \beta \xrightleftharpoons{220\,^\circ C} \alpha$$

$AlPO_4$:

$$\text{Берлинит} \xrightleftharpoons{705\,^\circ C} \text{Форма тридимита} \xrightleftharpoons{1025\,^\circ C} \text{Форма кристобалита} \xrightleftharpoons{>1600\,^\circ C} \text{Расплав}$$

$$\beta \xrightleftharpoons{586\,^\circ C} \alpha \qquad \beta \xrightleftharpoons{93\,^\circ C} \alpha_1 \xrightleftharpoons{130\,^\circ C} \alpha_2 \qquad \beta \xrightleftharpoons{210\,^\circ C} \alpha$$

модели (с. 86). Эта закономерность сохраняется и у ортофосфатов трехвалентных элементов $M^{III}PO_4$ (M = B, Al, Ga, Cr, Mn, Fe), которые имеют структуры, родственные полиморфным модификациям кремнезема (с. 322). $NaBePO_4$ подобен им, а YPO_4 обладает структурой циркона ($ZrSiO_4$). Наиболее очевидна аналогия для $AlPO_4$, который может принимать любую из шести основных полиморфных модификаций кремнезема, как показано на схеме вверху. Эта аналогия включает в себя не только структурные соотношения между фазами, но также последовательность температур перехода (°C) и тот факт, что α–β-переходы происходят легко, тогда как другие довольно медленны (с. 323). Подобным образом ортофосфаты бора, галлия и марганца известны в форме типа β-кварца и α- и β-кристобалита, тогда как $FePO_4$ принимает структуру либо α-, либо β-кварца. Известны также многочисленные гидратированные формы. Система $Al–PO_4–H_2O$ используется в промышленности в качестве основы для многих клеев, связывающих веществ и цементов [135]. Недавно были описаны новые цепочечные и слоистые алюмофосфатные анионы состава $[H_2AlP_2O_8]^-$ и $[Al_3P_4O_{16}]^{3-}$ соответственно [136].

Цепочечные полифосфаты [23, 64]

Другой принцип построения структуры наблюдается в цепочечных полифосфатах: в них присутствуют тетраэдры $\{PO_4\}$, сочлененные вершинами, как в полифосфорных кислотах (с. 486). Общая формула для таких анионов $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$; первые два члена этого ряда — дифосфат $P_2O_7^{4-}$ и трифосфат $P_3O_{10}^{5-}$. Были выделены цепочечные полифосфаты с n до 10 и с n = «бесконечности», однако соединения с промежуточной длиной цепи ($10 < n < 50$) могут быть получены только в виде стеклообразных или аморфных смесей. С увеличением длины цепи отношение $(3n+1)/n$ достигает 3,00, а формула превращается в формулу полиметафосфата $[PO_3^-]_\infty$.

Дифосфаты (пирофосфаты) обычно получают термической конденсацией дигидрофосфатов или гидрофосфатов:

$$2MH_2PO_4 \xrightarrow{\Delta} M_2H_2P_2O_7 + H_2O$$

$$2M_2HPO_4 \xrightarrow{\Delta} M_4P_2O_7 + H_2O$$

В особых случаях они также могут быть получены а) реакцией обмена, б) действием H_3PO_4 на оксид, в) термолизом метафосфата, г) термолизом ортофосфата, д) восстановительным термолизом, например:

а) $$Na_4P_2O_7 + 4AgNO_3 \longrightarrow Ag_4P_2O_7\downarrow + 4NaNO_3$$

б) $$2H_3PO_4 + PbO_2 \longrightarrow PbP_2O_7\downarrow + 3H_2O$$

в) $$4Cr(PO_3)_3 \xrightarrow{\Delta} Cr_4(P_2O_7)_3 + 3P_2O_5$$

г) $$2Hg_3(PO_4)_2 \xrightarrow{\Delta} 2Hg_2P_2O_7 + 2Hg + O_2$$

д) $$2FePO_4 + H_2 \longrightarrow Fe_2P_2O_7 + H_2O$$

Известно много дифосфатов с формулами $M^{IV}P_2O_7$, $M_2^{II}P_2O_7$ и гидратированных $M_4^IP_2O_7$; большой интерес вызывает относительная ориентация двух связанных групп $\{PO_4\}$ и угла Р–О–Р между ними [137]. Для маленьких катионов две группы $\{PO_4\}$ образуют приблизительно заторможенную конфигурацию, тогда как для более крупных катионов — почти заслоненную. Угол Р–О–Р велик и значительно варьируется: от 130° в $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ до 156° в α-$Mg_2P_2O_7$. Очевидная коллинеарность в высокотемпературной (β) форме многих дифосфатов, ранее приписываемая углу Р–О–Р в 180°, теперь в основном связывается с позиционной неупорядоченностью. Мостиковые расстояния Р–О неизменно длиннее, чем концевые расстояния Р–О, типичные значения (для $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) составляют: $P–O_\mu$ 0,161 нм, $P–O_t$ 0,152 нм. Следует отметить, что связывание может происходить также и через пероксогруппу, как в пероксодифосфате аммония [138], в котором имеется зигзагообразный анион $[O_3P–O–O–PO_3]^{4-}$ с длинами связей $P–O_\mu$ 0,1658 нм, $P–O_t$ 0,1508 нм и О–О 0,1501 нм (ср. с 0,1453 нм в H_2O_2 и 0,148–0,150 нм в $S_2O_8^{2-}$).

Поскольку дифосфорная кислота четырехосновна, возможно образование солей четырех типов, хотя не все известны даже для простых катионов. Наиболее изучены соли Na, K, NH_4 и Ca, например:

$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (т. пл. 79,5 °C),

$Na_4P_2O_7$ (т. пл. 985 °C)

$$Na_3HP_2O_7 \cdot 9H_2O \xrightarrow{30-35\,°C} Na_3HP_2O_7 \cdot H_2O \xrightarrow{150\,°C} Na_3HP_2O_7$$

$$Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O \xrightarrow{\sim 27\,°C} Na_2H_2P_2O_7$$

$NaH_3P_2O_7$ (т. пл. 185 °C)

До появления синтетических моющих средств $Na_4P_2O_7$ использовался в качестве диспергатора для известковой мыльной пены, которая образовывалась в жесткой воде, но затем он был заменен триполифосфатом (см. ниже). Однако способность дифосфатных ионов образовывать гель с растворимыми солями кальция сделала $Na_4P_2O_7$ полезным ингредиентом для мгновенного крахмального пудинга, который не требует выпечки. Основное применение $Na_4H_2P_2O_7$ — кислота для разрыхлителя при выпечке: он не реагирует с $NaHCO_3$ до нагревания и таким образом большие партии теста могут храниться. $Ca_2P_2O_7$ из-за своей нерастворимости, инертности и абразивных свойств используется как добавка к зубной пасте, совместимая с ионами Sn^{II} и фторид-ионами (см. дополнение 12.6).

Из триполифосфатов необходимо упомянуть только натриевую соль. Она была предложена в середине 1940-х гг. как «основа» для синтетических моющих средств, и ее ежегодное производство для этих целей в настоящее время измеряется мегатоннами (см. дополнение 12.7). В промышленных масштабах $Na_5P_3O_{10}$ обычно получают нагреванием однородной смеси порошкообразных Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 в необходимых стехиометрических количествах в тщательно контролируемых условиях:

$$2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 \longrightarrow Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

Низкотемпературная форма (I) переходит в высокотемпературную форму (II) при температуре выше 417 °C, обе формы реагируют с водой с образованием кристаллического гексагидрата. Все три вещества содержат триполифосфат-ион $P_3O_{10}^{5-}$ с *транс*-конфигурацией соседних тетраэдров и осью симметрии 2-го порядка; формы (I) и (II) в основном отличаются координацией ионов натрия, а

Дополнение 12.7. Применение триполифосфата натрия

Многие синтетические моющие средства содержат 25–45% $Na_5P_3O_{10}$, хотя это количество меньше в США, чем в Европе, из-за проблем с эвтрофикацией в некоторых регионах (с. 448). Он действует в основном как умягчитель воды, образуя хелаты с ионами Mg^{2+} и Ca^{2+} и тем самым удаляя их из жесткой воды. Действительно, константы образования комплексов с этими ионами примерно в миллион раз больше, чем соответствующие константы для комплексов с ионом натрия: $NaP_3O_{10}^{4-}$ p$K \approx 2{,}8$; $MgP_3O_{10}^{3-}$ p$K \approx 8{,}6$; $CaP_3O_{10}^{3-}$ p$K \approx 8{,}1$). Кроме того, $Na_5P_3O_{10}$ увеличивает эффективность поверхностно-активных веществ путем понижения критической концентрации мицеллообразования и благодаря его способности суспендировать частицы грязи и переводить их в состояние коллоидного раствора посредством создания на них большого отрицательного заряда за счет адсорбции. Он также создает достаточно щелочную среду для очищающего действия, при этом не раздражая глаза и кожу; а также обеспечивает хорошее буферное действие при этих значениях pH. Невиданный рост потребления синтетических моющих порошков в 1950-е гг. сопровождался таким же падением потребления обычного мыла [11].

$Na_5P_3O_{10}$ также используется как диспергирующий агент в глиняных суспензиях, используемых при бурении нефтяных скважин. Прибавление <1% его к смесям, используемым в производстве цемента и кирпичей, позволяет расходовать намного меньше воды для достижения хорошей обрабатываемости материалов; таким образом, намного меньше воды надо удалять во время процессов схватывания или кальцинирования.

небольшие различия в параметрах иона в трех веществах, вероятно, находятся в пределах ошибки эксперимента. Типичные значения следующие:

$$\left[\ \text{O}_3\text{P–O–PO}_2\text{–O–PO}_3\ \right]^{5-}$$

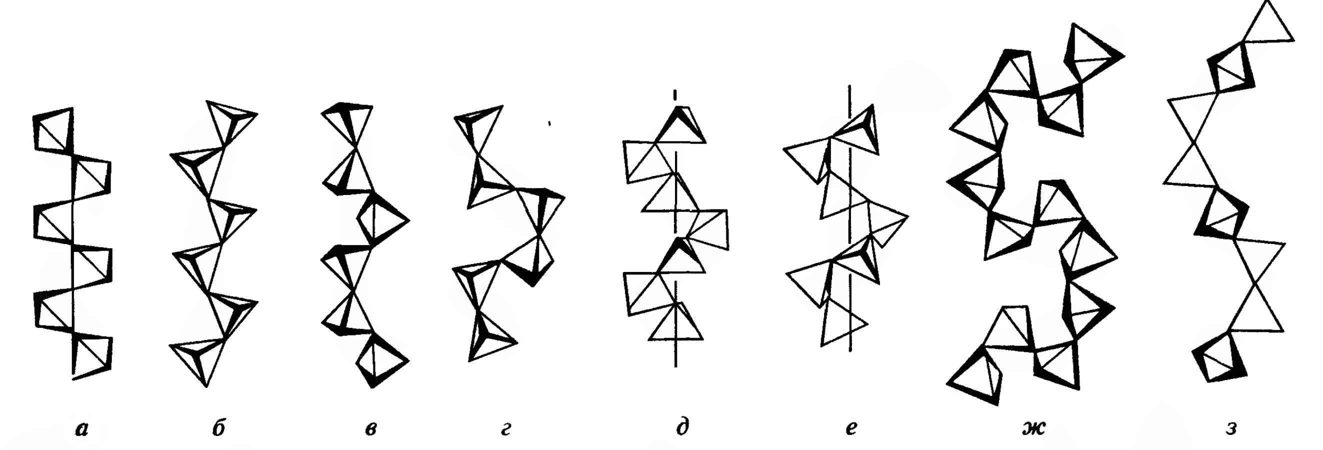
O 116° O; 110°; 0,161 нм; 0,150 нм; 122°; 0,167 нм; 96°

Сложные соотношения растворимости, скорости гидролиза, самодиспропорционирования и взаимопревращения с другими фосфатами сильно зависят от pH, концентрации, температуры и наличия примесей [139]. Несмотря на то, что эти вопросы имеют большое научное и важнейшее промышленное значение, в этой книге они рассматриваться не будут [11, 23, 64, 140]. Трифосфаты, такие как аденозинтрифосфат (АТФ), имеют жизненно важное значение для живых организмов (см. книги по биохимии, а также [141]).

Стехиометрическая формула цепочечного полифосфата иногда может быть ненадежным источником информации о его структуре. Например, в кристаллическом соединении «$CaNb_2P_6O_{21}$» методом рентгеноструктурного анализа были обнаружены равные количества оксид(2–)-, дифосфат(4–)- и тетрафосфат(6–)-анионов, т.е. $CaNb_2O[P_2O_7][P_4O_{13}]$ [142]. В то же время $CsM_2P_5O_{16}$ (M = V, Fe) действительно содержит ожидаемый гомологичный *катена*-пентафосфат-анион $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ (с. 477) с $n = 5$ [143].

В полифосфатах $M^I_{n+2}P_nO_{3n+1}$ с длинной цепью состав приближается к M^IPO_3, если $n \to \infty$; их иногда называют линейными метафосфатами, чтобы отличать их от циклических метафосфатов того же состава (с. 493). История полифосфатов с длинной цепью началась более 150 лет назад, когда Томас Грэм описал образование стекловидной смеси полифосфатов натрия, известной теперь как соль Грэма. Различная тепловая обработка превращает это вещество в кристаллические соединения, известные как соль Курроля, соль Маддрелла и т.д. В настоящее время в результате рентгеноструктурных исследований признано, что в этих и родственных им соединениях присутствуют неразветвленные цепи из соединенных вершинами частиц $\{PO_4\}$, причем цепи различаются только взаимной ориентацией тетраэдров и повторяющимся фрагментом (вдоль цепи). Эти геометрические параметры, в свою очередь, обусловлены стерическими и координационными требованиями присутствующих противоионов (включая H). Некоторые примеры схематично показаны на рис. 12.20; следует отметить геометрическое сходство этих соединений с цепочечными метасиликатами (с. 329). В большинстве таких полифосфатов длины связей $P–O_\mu$ $0{,}161 \pm 0{,}005$ нм, $P–O_t$ $0{,}150 \pm 0{,}002$нм, углы $P–O_\mu–P$ 125–135°, $O_t–P–O_t$ 115–120° (т.е. очень близки к параметрам триполифосфатного иона).

Сложные препаративные взаимоотношения, возникающие в системе полифосфата натрия, представлены на рис. 12.21. Так, безводный NaH_2PO_4 при нагревании до 170 °С в условиях, которые позволяют уйти водяному пару, образует



а *б* *в* *г* *д* *е* *ж* *з*

Рис. 12.20. Типы конфигураций полифосфатной цепи. Диаграммы указывают относительную ориентацию соседних тетраэдров PO_4, расположенных вдоль оси цепей: *а* — $(RbPO_3)_n$ и $(CsPO_3)_n$; *б* — низкотемпературный $(LiPO_3)_n$ и $(KPO_3)_n$; *в* — высокотемпературная соль Маддрелла $(NaPO_3)_n$ и $[Na_2H(PO_3)_3]_n$; *г* — $[Ca(PO_3)_2]_n$ и $[Pb(PO_3)_2]_n$; *д* — соль Курроля A $(NaPO_3)_n$ и $(AgPO_3)_n$; *е* — соль Курроля B $(NaPO_3)_n$; *ж* — $[CuNH_4(PO_3)_3]_n$ и изоморфные соли; *з* — $[CuK_2(PO_3)_4]_n$ и изоморфные соли. Каждая кристаллическая форма соли Курроля содержит равное число правых и левых спиральных цепей

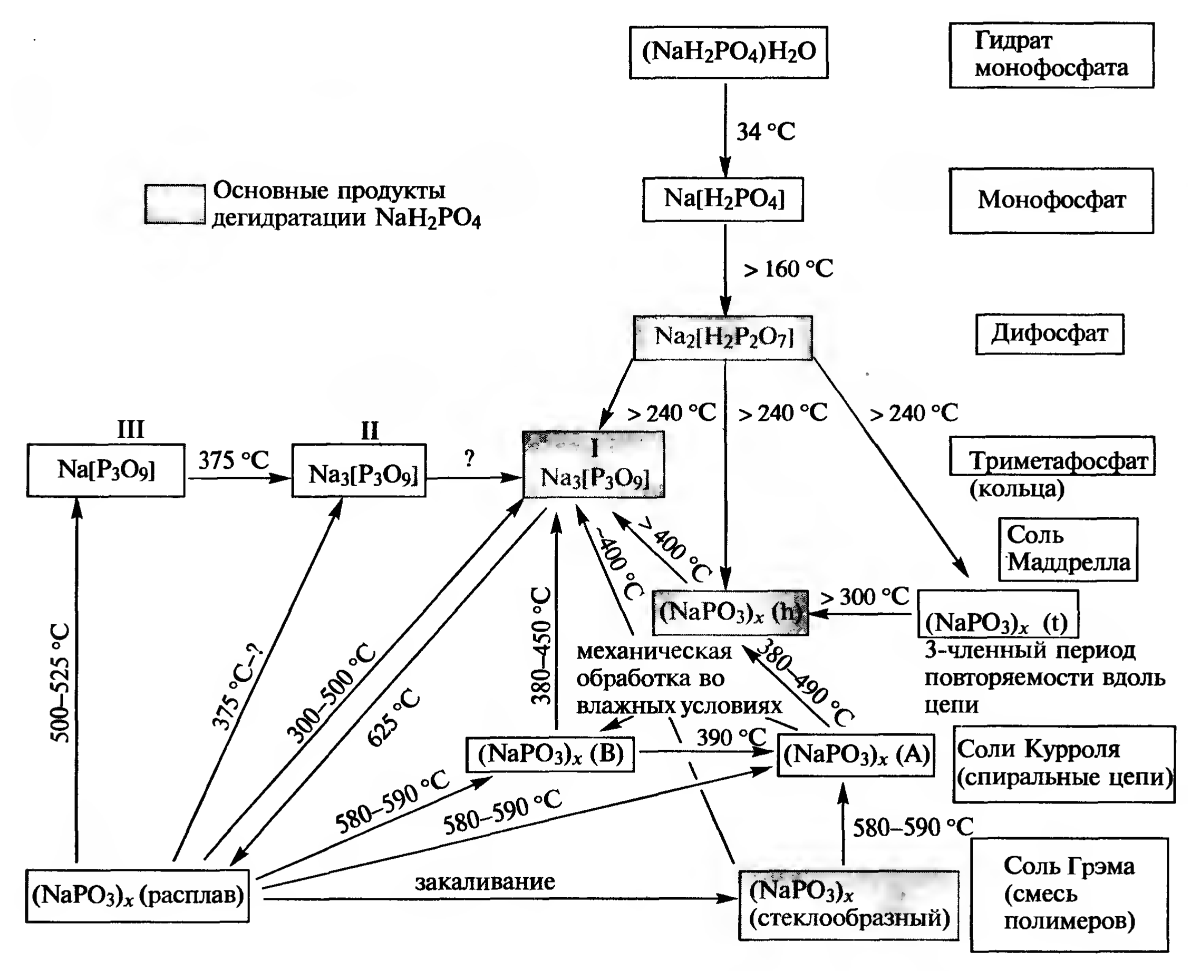


Рис. 12.21. Взаимопревращения метафосфатов [CIC, Vol. 2, p. 521]

$Na_2H_2P_2O_7$, а дальнейшая дегидратация при 250 °C приводит к образованию либо соли Маддрелла (закрытая система), либо циклического триметафосфата (давление водяных паров поддерживалось низким). Соль Маддрелла переходит из низкотемпературной формы (t) в высокотемпературную (h) при температуре выше 300 °C, а при нагревании выше 400 °C снова превращается в циклический триметафосфат. Высокотемпературная форма также может быть получена (через соли Грэма и Курроля) плавлением циклического триметафосфата (т. пл. 526 °C), а затем быстрым охлаждением его от температуры 625 °C (или от температуры 580 °C для получения соли Курроля). Все эти линейные полифосфаты натрия превращаются снова в циклический триметафосфат при продолжительном прокаливании при ~400 °C.

Более подробное обсуждение фазовых соотношений и структур полифосфатов, а также их использования в качестве стекол, керамики, огнеупорных материалов, цементов, штукатурок и абразивных материалов можно найти в [144, 145].

цикло-Полифосфорные кислоты и *цикло*-полифосфаты [146]

Раньше эти соединения назывались метафосфорными кислотами и метафосфатами, однако номенклатура ИЮПАК с префиксом *цикло-* предпочтительнее как более информативная. Из этого ряда соединений имеют значение только две кислоты: *цикло*-трифосфорная кислота $H_3P_3O_9$ и *цикло*-тетрафосфорная кислота $H_4P_4O_{12}$, однако хорошо изучены соли с гетероциклическими анионами [*цикло*-$(PO_3)_n]^{n-}$ ($n = 3$–8, 10) [147]; в некоторых смесях, несомненно, присутствуют и более крупные кольца.

Структурные взаимоотношения между *цикло*-фосфатами и P_4O_{10} (с. 470) схематически показаны на с. 494. В P_4O_{10} все 10 мостиков P–O(–P) эквивалентны, и гидролитический разрыв любого из них приводит к образованию «$H_2P_4O_{11}$», в котором уже два разных типа мостиков P–O(–P). Разрыв мостика типа «a» ведет к образованию *цикло*-тетрафосфорной кислоты или ее солей (как показано в верхнем ряду схемы), тогда как разрыв любого другого

P_4O_{10} —HOH→ '$H_2P_4O_{11}$' —HOH (тип "a")→ *цикло*-$H_4P_4O_{12}$

'$H_2P_4O_{11}$' —HOH, Расщепление любого другого P–O–P→ '$H_2P_4O_{11}$' —HOH→ *цикло*-$H_3P_3O_9$

Структурная вставка: *цикло*-$H_4P_4O_{12}$

мостика ведет к образованию *цикло*-трифосфатного кольца с «висячей» группой –OP(O)OH, которая может быть последовательно гидролизована с образованием $(HPO_3)_3$ или ее солей (нижний ряд схемы). *цикло*-$(HPO_3)_4$ действительно может быть получена при осторожном гидролизе P_4O_{10} ледяной водой, а подобная обработка ледяным NaOH или $NaHCO_3$ приводит к образованию соответствующей соли *цикло*-$(NaPO_3)_4$ с 75%-ным выходом. Получение *цикло*-$(NaPO_3)_3$ контролируемой термолитической дегидратацией NaH_2PO_4 упоминалось в предыдущем разделе; подкисление же приводит к образованию *цикло*-трифосфорной кислоты. Анион *цикло*-$(PO_3)_3^{3-}$ имеет конфигурацию кресла (параметры указаны на схеме); эта же конфигурация известна и для аниона $(PO_3)_4^{4-}$, хотя она и может меняться при замене катиона.

$[P_3O_9]^{3-}$: 0,148 нм; 0,162 нм; 127°; 120°

$[P_4O_{12}]^{4-}$: 102°; 0,161 нм; 131°; 0,148 нм; 121°

Кристаллическая структура *цикло*-гексафосфатного аниона в $Na_6P_6O_{18} \cdot 6H_2O$ показывает, что все шесть атомов P компланарны, а длины связей близки к соответствующим величинам для анионов $P_3O_9^{3-}$ и $P_4O_{12}^{4-}$. Структуру гидратированного *цикло*-декафосфата $K_{10}P_{10}O_{30} \cdot 4H_2O$ см в [147]. Высшие *цикло*-метафосфаты могут быть выделены хроматографическими методами из соли Грэма, в которой их содержание может достигать ~1%.

12.3.7. Соединения со связями фосфор–азот

Связь P–N — одна из самых интересных в химии, многие ее нюансы до сих пор не поддаются строгому и удовлетворительному описанию. Эта связь встречается в бесчисленном количестве соединений, часто очень устойчивых; во многих из них прочность связи и малое значение межатомного расстояния объяснялось «частичным двойным характером связи». На самом деле привычные символы P–N и P=N облегчают подсчет электронов, но не годятся для описания связи в конкретном соединении (см. с. 500).

Многие соединения, содержащие звено P–N, формально можно считать производными оксокислот фосфора и их солей (с. 475–494), в которых произошла изоэлектронная замена:

PH [или P(OH)] на $P(NH_2)$ или $P(NR_2)$

P=O [или P=S] на P=NH или P=NR

P–O–P на P–NH–P или P–NR–P

и т.д. [148, 149].

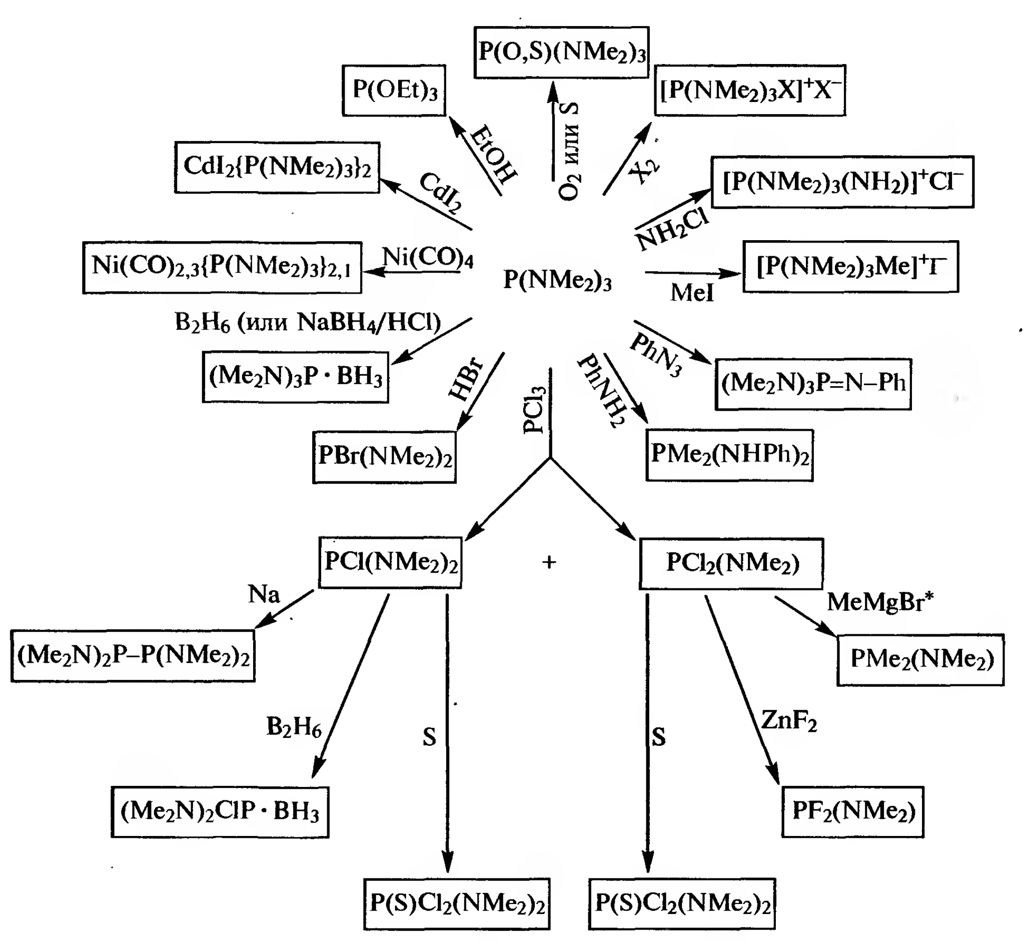
Примерами служат моноамид $H_2NP(O)(OH)_2$, диамид $(H_2N)_2P(O)(OH)$ и триамид $(H_2N)_3PO$ фосфорной кислоты и их производные. (Первые два из перечисленных соединений можно также назвать амидофосфорной и диамидофосфорной кислотами.) Существует огромное число соединений с 4-координационной группой (**1**), в том числе универсальный неводный растворитель гексаметилфосфорамид $(Me_2N)_3PO$; это соединение легко получается в реакции $POCl_3$ с $6Me_2NH$; оно растворяет металлический натрий с образованием парамагнитных синих растворов, похожих на растворы в жидком аммиаке (с. 82).

$>P(=O)NR_2$ **(1)**　　$[-NH-P(=O)(OH)-]_n$ **(2)**

$[-N=P(OH)_2-]_n$ **(3)**

Другой ряд включает *цикло*-метафосфимовые кислоты (**2**), которые являются таутомерами *цикло*-полигидроксифосфазенов (**3**) (с. 503). Подобным образом атомы галогена в PX_3 или других соедине-

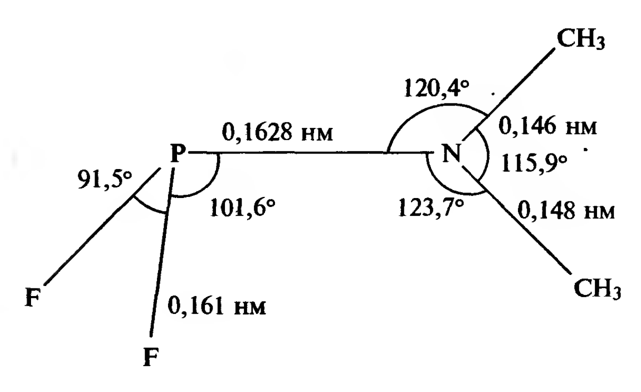
Некоторые реакции $P(NMe_2)_3$ и его производных



* Избыток реактива Гриньяра приводит к образованию PMe_3.

ниях со связями P–X могут быть последовательно замещены на изоэлектронные группы $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ и т.д.; иногда пара атомов галогена может быть замещена на =NH или =NR. Эти соединения, в свою очередь, могут быть использованы для синтезов большого числа других производных, как показано на схеме для $P(NMe_2)_3$ [2].

Хотя все эти соединения формально содержат одинарные связи P–N, они часто проявляют свойства, согласующиеся с кратным связыванием. Особенно яркий пример — это $PF_2(NMe_2)$, в котором наблюдается короткое межатомное расстояние P–N и плоская конфигурация атома азота (см. схему). (В отсутствие этого дополнительного π-связывания длина одинарной связи P^{III}–N близка к 0,177 нм.) Спектры ПМР таких соединений иногда указывают на затрудненное вращение вокруг связи P–N при низких температурах; типичные значения энергетических барьеров вращения таковы (в скобка указана температура коалесценции сигналов неэквивалентных метильных протонов): $PCl_2(NMe_2)$ — 35 кДж · моль$^{-1}$ (–120 °C), $P(CF_3)_2(NMe_2)$ — 38 кДж · моль$^{-1}$ (–120 °C), $PClPh(NMe_2)$ — 50 кДж · моль$^{-1}$ (–50 °C).



К необычным недавно изученным P/N-системам относится кристаллическое соединение HPN_2, т.е. PN(NH), которое образуется при аммонолизе P_3N_5 при 580 °C и обладает структурой β-кристобалита (SiO_2) [150]; PNO (ср. с N_2O), который может быть изучен при изоляции в матрице [151]; различные азидофосфины $RR'PN_3$ [152] и многочисленные замещенные фосфонилтрифенилфосфазены $Ph_3P{=}N{-}PX_2$ (X = Cl, F, OPh, SEt, NEt_2 и т.д.) [153]. Ион иминофосфения $[ArN{\equiv}P]^+$ (Ar = 2,4,6-$Bu^t_3C_6H_2$) был получен в виде светло-желтой соли $AlCl_4^-$ с помощью реакции соответствующего ковалентного хлорида ArN=PCl с $AlCl_3$; этот ион — первая устойчивая частица с тройной связью P≡N (расстояние P–N 0,148 нм, угол C–N–P 177°) [154]. Координационная химия иминофосфорановых комплексов (содержащих лиганд R_3PN^-) обсуждается в обзоре [155].

Циклофосфазаны

Многие гетероциклические соединения включают группы P–N с формально одинарной связью, простейшие из этих соединений — *цикло*-дифосфазаны $(X_3PNR)_2$ и $\{X(O,S)PNR\}_2$. Они содержат P^V и обладают структурами, показанными на рис. 12.22. Известны также димеры некоторых фосф(III)азанов, например $(RPNR')_2$. Более сложный пример — интересное гексаметильное производное $P_4(NMe)_6$ (т. пл. 122 °C), содержащее сочлененные гетероциклы из чередующихся атомов P^{III} и N. Это устойчивое соединение (рис. 12.23,*а*) легко получается при взаимодействии PCl_3 с $6MeNH_2$; оно изоэлектронно и изоструктурно P_4O_6 (с. 470) и вступает в похожие реакции. Стехиометрически идентичное соединение $P_4(NPr^i)_6$ может быть получено в виде неадамантаноподобной структуры, показанной на рис. 12.23,*б*, хотя оно переходит в структурную форму *а* при нагревании до 157 °C в течение 12 дней [156]. Иная последовательность атомов наблюдается в $P_2(NMe)_6$ (рис. 12.23,*в*); были синтезированы и многие другие «насыщенные» гетероциклы с атомами P^{III} или P^V. Типичным примером служит соединение $[PhNHP_2(NPh)_2]_2NPh$, полученное при медленном добавлении PCl_3 к $PhNH_2$ в толуоле при 0 °C, кристаллическая структура сольвата этого соединения с CH_2Cl_2 в соотношении 1 : 1 (т. пл. 250 °C) показывает, что все атомы азота имеют практически плоскую конфигурацию; расстояния P–N приведены на схеме [157].

Ph
N 0,1718 нм
Ph N P 115,6° P N Ph
79,4° (средн.) 0,1723 нм (средн. в цикле)
99,9°
P N N P 0,1688 нм
PhHN Ph Ph NHPh

Фосфазены

Формально «ненасыщенные» PN-соединения называются фосфазенами и содержат P^V в группировке >P=N—. Известно также несколько фосф(III)азенов. Фосфазены подразделяют на монофосфазены (например, $X_3P{=}NR$), дифосфазены (например, $X_3P{=}N{-}P(O)X_2$), полифосфазены, содержащие 2, 3, 4 ... ∞ единиц $-X_2P{=}N-$, и *цикло*-полифосфазены $[-X_2P{=}N-]_n$, n = 3, 4, 5, ... 17.

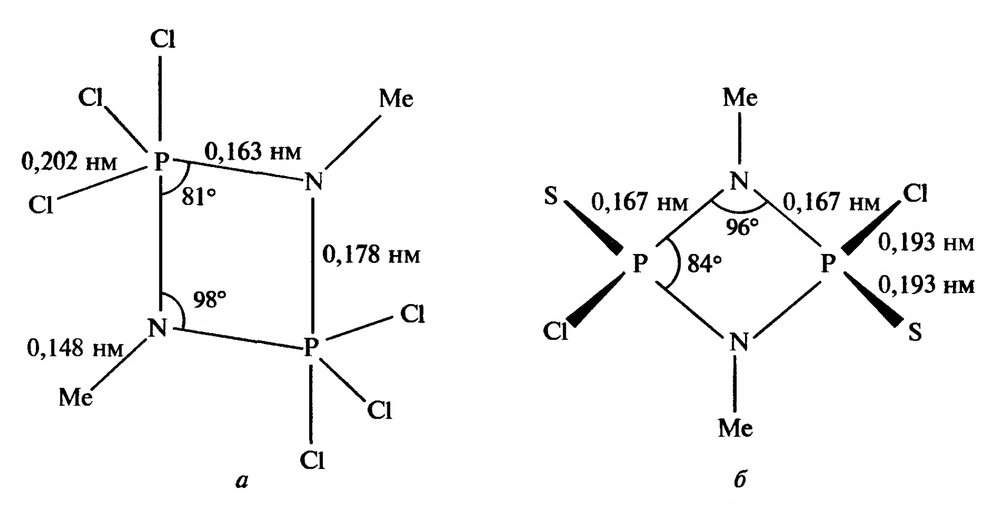


Рис. 12.22. Строение молекул $(Cl_3PNMe)_2$ (*а*) и $\{Cl(S)PNMe\}_2$ (*б*). Обратите внимание на разницу в длине аксиальных и экваториальных связей P–N (а также аксиальных и экваториальных связей P–Cl) вокруг атомов P в (*а*) с тригонально-бипирамидальной координацией

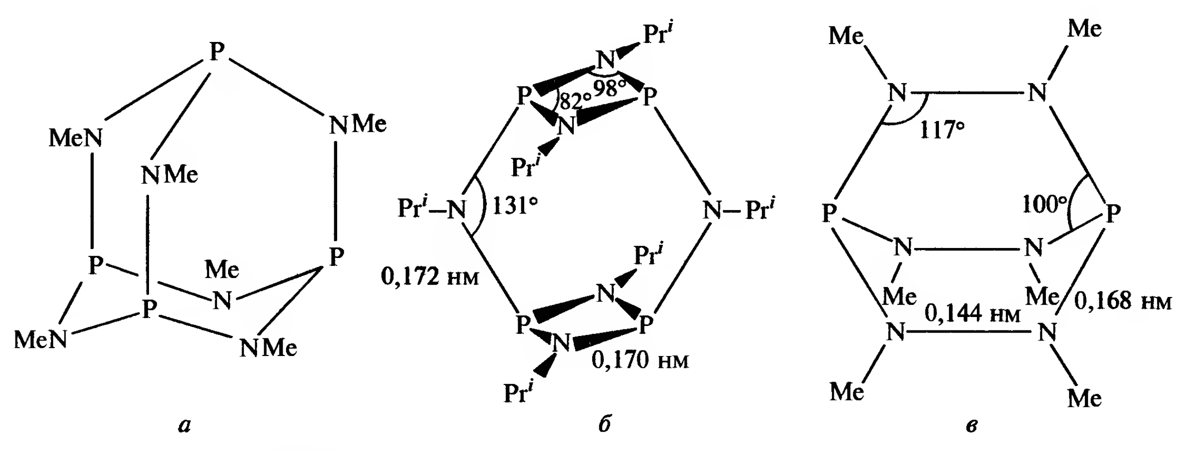


Рис. 12.23. Строение молекул $P_4(NMe)_6$ (*а*), $P_4(NPr^i)_6$ (*б*), $P_2(NMe)_6$ (*в*) (см. текст)

Монофосфазены, особенно с органическими заместителями $R_3P=NR'$, вызывают большой интерес, так как являются N-аналогами илидов фосфора $R_3P{=}CR_2$ (с. 506). Впервые они были получены Г. Штаудингером в 1919 г. реакцией органического азида, такого как PhN_3, с PR_3 (R = Cl, OR, NR_2, Ar и т.д.), например:

$$PPh_3 + PhN_3 \longrightarrow N_2 + Ph_3P{=}NPh, \text{ т. пл. } 132\,°C$$

Позднее они были получены реакцией, связанной с именем А.В. Кирсанова (1962 г.), например:

$$Ph_3PCl_2 + PhNH_2 \longrightarrow Ph_3P{=}NPh + 2HCl$$

Как и следовало ожидать, расстояние P–N невелико, а угол у атома N составляет ~120° (например, структуры (*а*) и (*б*) на верхней схеме, с. 498). В настоящее время известно более 600 таких соединений, особенно с группой $Cl_3P{=}N–$ [158].

Дифосфазены могут быть получены взаимодействием PCl_5 с NH_4Cl в хлоруглеводородном растворителе в мягких условиях:

$$3PCl_5 + NH_4Cl \xrightarrow{\text{растворитель}} 4HCl + [Cl_3P{=}N{-}PCl_3]^+PCl_6^-, \text{ т. пл. } 310\,°C$$

$$\downarrow NH_4Cl$$

$$4HCl + [Cl_3P{=}N{-}PCl_2{=}N{-}PCl_3]^+Cl^-$$

Совсем иное строение у фосфодиазеновых катионов, получаемых удалением галогенид-иона из диаминогалогенфосфоранов в растворах CH_2Cl_2 или SO_2, например:

$$(R_2N)_2PCl + AlCl_3 \longrightarrow [(R_2N)_2P]^+[AlCl_4]^-$$

Рентгеноструктурный анализ Pr^i_2N-производного показывает наличие 2-координированного атома P

0,1567 нм Ph3—P=N 124° Br

а

Ph Ph—P=N 0,1641 нм F 119° Me

б

Pr^i Pr^i—N 0,1613 нм 114,8° P 132,9° Pr^i—N 112,3° 114,7° Pr^i

в

(уголковая координация), равных расстояний P–N и точно плоских 3-координированных атомов N (структура (*в*) на схеме вверху) [159]. В жидком аммиаке также происходит и аммонолиз:

$$2PCl_5 + 16NH_3(ж) \longrightarrow [(H_2N)_3P{=}N{-}P(NH_2)_3]^+Cl^- + 9NH_4Cl$$

Связи P=N и P–N в этих соединениях эквивалентны; вероятно, их лучше изобразить как $[X_3P \overset{\cdot\cdot}{=} N \overset{\cdot\cdot}{=} PX_3]^+$ и т.п. Как и родственные пентагалогениды фосфора (с. 465), эти дифосфазены могут часто существовать в ионной и ковалентной формах; они являются частью более обширной группы соединений, которую можно подразделить на несколько рядов: $Cl(Cl_2PN)_nPCl_4$, $[Cl(Cl_2PN)_nPCl_3]^+Cl^-$, $[Cl(Cl_2PN)_nPCl_3]^+PCl_6^-$, $Cl(Cl_2PN)_nPOCl_2$ и т.д., где $n = 0, 1, 2, 3$ ... К соединениям первого ряда относятся PCl_5 (т.е. $n = 0$), P_7NCl_7 (*а*), $P_3N_2Cl_9$ (*б*) $P_4N_3Cl_{11}$ (*в*), (см. схему).

$Cl{-}PCl_2{=}N{-}PCl_2Cl$ — $Cl-P(Cl)(Cl)=N-PCl_2(Cl)(Cl)$

а

$Cl-P(Cl)(Cl)=N-P(Cl)(Cl)=N-PCl_2(Cl)(Cl)$

б

$Cl-P(Cl)(Cl)=N-P(Cl)(Cl)=N-P(Cl)(Cl)=N-PCl_2(Cl)(Cl)$

в

Некоторые из них могут существовать в ионной форме, представленной вторым рядом (*г*).

Подобным образом, третий ряд начинается с $n = 0$ (т.е. $PCl_4^+PCl_6^-$), далее через P_3NCl_{12}, $P_4N_2Cl_{14}$, и $P_5N_3Cl_{16}$ до $P_6N_4Cl_{18}$ (*д*). В пределе, образуются полимерные дихлорфосфазены $(-NPCl_2-)_n$, где n может превосходить 10^4; эти полифосфазены и их циклические аналоги образуют самый обширный ряд PN-соединений.

$[\cdots\cdots P(Cl)_2{-}Cl]^+Cl^-$

г

$[Cl(-P(Cl)_2{=}N-)_4P(Cl)_2{-}Cl]^+PCl_6^-$

д

Полифосфазены

Группировка $-N{=}P(R)_2-$ изоэлектронна силоксановой группировке $-O-Si(R)_2-$ (с. 342); полифосфазены образуют самый обширный (после силиконов) ряд полимеров с ковалентными связями и неуглеродным скелетом. В этом разделе описаны их получение, структура, природа связей и потенциальные пути использования [2, 8, 160, 161].

Получение и структура. Полифосфазены имеют долгую историю. Олигомеры $(NPCl_2)_n$ были впервые получены в 1834 г. Ю. фон Либихом и Ф. Вёлером по реакции PCl_5 с NH_3, однако стехиометрия и структура продуктов была неясна в течение длительного времени. Фторсодержащие аналоги $(NPF_2)_n$ были впервые получены в 1956 г., а соединения с бромом $(NPBr_2)_n$ — в 1960 г. Синтез

$(NPCl_2)_n$ был значительно усовершенствован Р. Шенком и Г. Рёмером в 1924 г., их метод остается основой современного способа получения этих соединений, как в лабораторном, так и промышленном масштабе:

$$nPCl_5 + nNH_4Cl \xrightarrow[120-150\,^\circ C]{\text{растворитель}} (NPCl_2)_n + 4nHCl$$

Подходящими растворителями служат 1,1,2,2-тетрахлорэтан (т. кип. 146 °С), PhCl (т. кип. 132 °С) и 1,2-дихлорбензол (т. кип. 179 °С). Подбором условий можно оптимизировать выходы циклических тримера или тетрамера и других олигомеров; соединения затем разделяют фракционированием. Высокомолекулярные полимеры $(NPCl_2)_\infty$ могут быть получены при нагревании *цикло*-$(NPCl_2)_3$ до 150–300 °С, однако нагревание до 350 °С вызывает деполимеризацию. Полициклические соединения редко получают в таких синтезах, за исключением $N_7P_6Cl_9$ (т. пл. 237,5 °С); оно может быть получено с умеренными выходами при прямой термолитической реакции PCl_5 и NH_4Cl. Трициклическая структура существенно неплоская, хотя центральная NP_3-группа включает 3-координированный атом N с более длинными связями N–P, чем в периферийных макроциклах. Связи P–Cl двух типов также заметно отличаются по длине, а все три центральных атома Cl находятся по одну сторону от плоскости NP_3 с углами NPCl 104°.

Многие детали механизма реакции получения остаются неясными, но считается, что NH_4Cl частично диссоциирует на NH_3 и HCl, а PCl_5 реагирует в своей ионной форме $PCl_4^+PCl_6^-$ (с. 466). Происходит нуклеофильная атака NH_3 на PCl_4^+ с элиминированием HCl, а возникающий $\{HN{=}PCl_3\}$ атакует вторую группу PCl_4^+ с образованием $[Cl_3P{=}N{-}PCl_3]^+$ и HCl. По прошествии 1 часа основным (нерастворимым) промежуточным продуктом является $[Cl_3P{=}N{-}PCl_3]^+PCl_6^-$ (т.е. P_3NCl_{12}, с. 498), который затем медленно реагирует с избытком NH_3, давая HCl и $\{Cl_3P{=}N{-}PCl_2{=}NH\}$, и т.д. Возможно, что NH_4Br и $PBr_4^+Br^-$ реагируют подобным образом, приводя к $(NPBr_2)_n$, но NH_4F фторирует PCl_5 до NH_4PF_4; фторсодержащие аналоги $(NPF_2)_n$ лучше всего получать фторированием $(NPCl_2)_n$ действием KSO_2F/SO_2 (т.е. KF в жидком SO_2). Аналогично, стандартные реакции замещения приводят к образованию многих производных, в которых все (или некоторые) атомы Cl замещены OMe, OEt, OCH_2CF_3, OPh, NHPh, NMe_2, NR_2, R, Ar и т.д. Частичное замещение приводит к образованию геминальных производных (в которых замещены оба атома Cl у одного атома P) и к негеминальным производным, которые, в свою очередь, могут существовать в виде *цис*- или *транс*-изомеров.

Циклический тример $(NPF_2)_3$ (т. пл. 28 °С), содержит плоское шестичленное кольцо (симметрия D_{3h}), в котором все шесть расстояний P–N равны (0,156 нм) и все углы NPN и PNP составляют 120 ± 1°. Большинство остальных тримеров также более или менее плоские с равными расстояниями P–N; например, $(NPCl_2)_3$ почти плоский («псевдокресло» с P–N 0,158 нм, P–Cl 0,197 нм, ∠NPN 118,4°, ∠PNP 121,4°, ∠ClPCl 102°). Возможно, неожиданно, но циклический тетрамер $(NPF_2)_4$ (т. пл. 30,4 °С) также плоский (симметрия D_{4h}) с еще более короткими связями P–N (0,151 нм) и с углами внутри кольца 122,7° и 147,4° на атомах P и N соответственно. Однако у других производных были обнаружены иные конформации: кресло (C_{2h}), седло (D_{2d}), ванна (S_4), тетрамерная корона (C_{4v}) и гибридные. Так, $(NPCl_2)_4$ существует в метастабильной K-форме (конформация ванны) и стабильной T-форме (конформация кресла), как показано на рис. 12.24. Замечательное разнообразие молекулярных конформаций, наблюдаемое у 8-членного гетероцикла $\{P_4N_4\}$, предполагает, что каждая конкретная конформация обусловлена тонким равновесием меж- и внутримолекулярных взаимодействий, включая особенности связывания каркаса, ориентацию заместителей, их полярность и размеры, эффекты упаковки в кристалле и т.д. Температуры плавления для разных рядов *цикло*-$(NPX_2)_n$ часто демонстрируют чередование, для четных *n* они выше, чем для соседних нечетных *n*. Некоторые примеры приведены на рис. 12.25. Недавно были определены кристаллические структуры четырех соединений $(NPMe_2)_{9-12}$ [162].

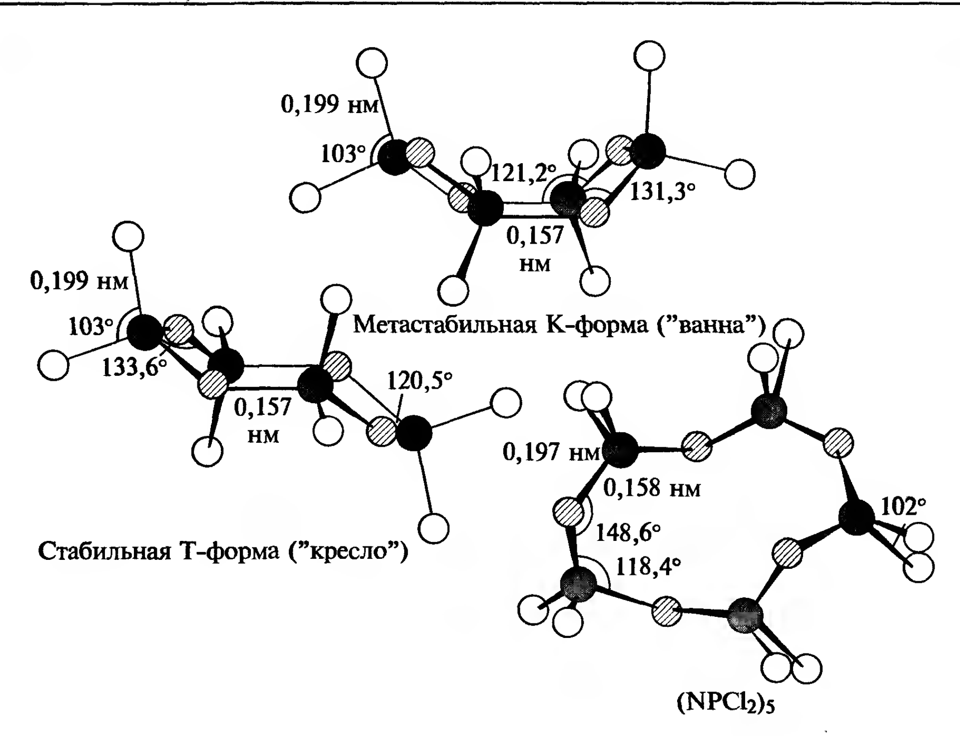


Рис. 12.24. Строение и геометрические параметры молекул двух форм $(NPCl_2)_4$ и $(NPCl_2)_5$

Связывание. Все фосфазены, циклические и линейные, содержат формально ненасыщенную группу $>N{=}PX_2<$ с 2-координированным атомом N и 4-координированным атомом P. Экспериментальные факты, которые должна интерпретировать любая приемлемая теория, таковы:

1) кольца и цепи очень устойчивы;
2) скелетные межатомные расстояния в кольце (или в цепи) равны, если нет различных заместителей у разных атомов P;
3) расстояния P–N короче, чем можно ожидать для ковалентной одинарной связи (~0,177 нм) и обычно находятся в интервале 0,158 ± 0,002 нм (хотя в некоторых соединениях встречаются связи длиной 0,147 нм);
4) углы N–P–N обычно лежат в интервале 120 ± 2°, а углы P–N–P в разных соединениях охватывают диапазон 120–148,6°;
5) скелетные атомы азота слабоосновные и могут протонироваться или образовывать координационные комплексы, особенно если у атомов P электронодонорные заместители;
6) в отличие от многих ароматических систем фосфазеновый скелет трудно восстановить электрохимически;
7) спектральные эффекты, характерные для органических π-систем (например, батохромный сдвиг поглощения в УФ области, который сопровождает усиление делокализации электронов), не обнаружены.

Короче говоря, связывание в полифосфазенах нельзя адекватно представить последовательностью чередующихся двойных и одинарных связей –N=P–N=P–; в то же время они отличаются и от ароматических π–σ-систем, где существует обширная делокализация электронов через p_π–p_π-связывание. Возможность p_π–d_π-связывания в N–P-си-

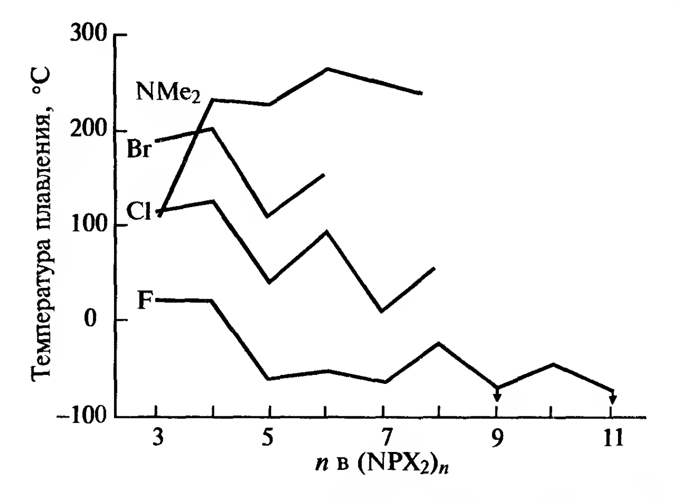
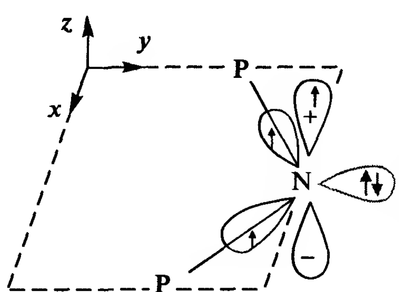
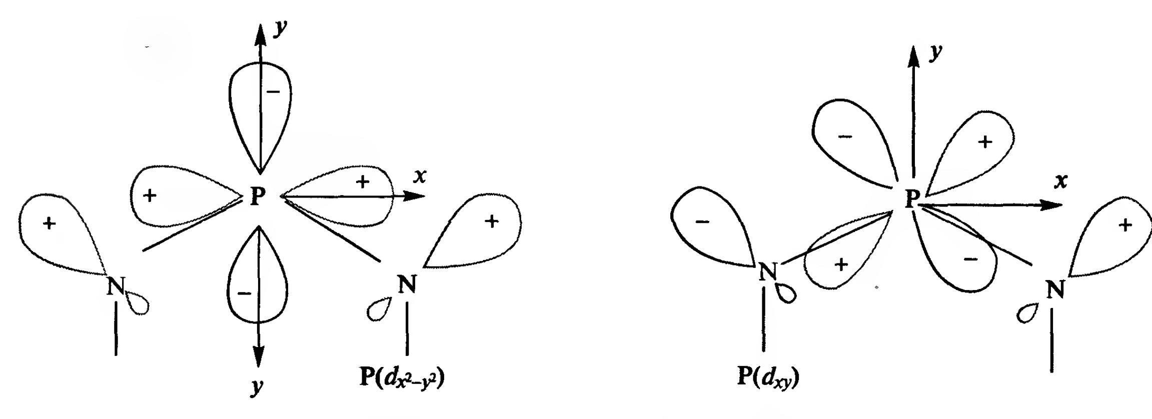


Рис. 12.25. Температуры плавления различных рядов *цикло*-полифосфазенов $(NPX_2)_n$; видно, что для четных *n* значения выше, чем для нечетных

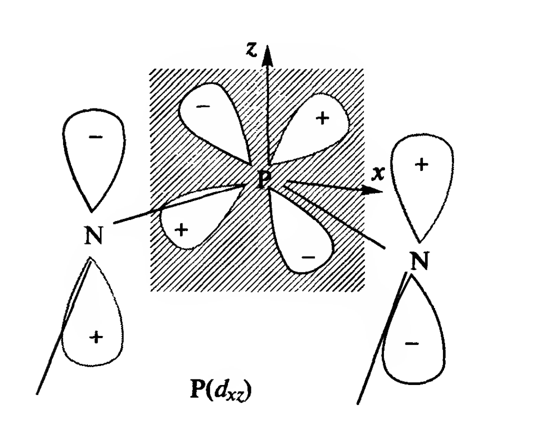
стемах рассматривалась многими авторами с середины 1950-х гг., однако никакого согласия по этому поводу до сих пор не достигнуто; практически против любого аргумента в пользу вклада P(3*d*)-орбитали может быть выдвинут свой контраргумент. Общепризнано, что два электрона на атоме N являются sp^2-неподеленной парой в плоскости кольца (или плоскости треугольника PNP), как показано на рис. 12.26,*а*. Ситуация с атомом P менее ясная, в основном из-за неопределенности в энергии *d*-орбиталей и радиальной протяженности (размере) этих орбиталей при наличии ***связывания*** (в отличие от свободного атома). Что касается симметрии, неподеленная sp^2-электронная пара на

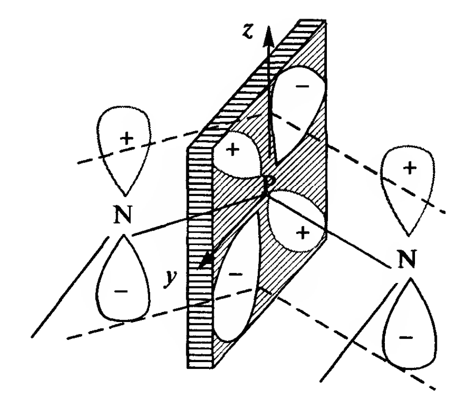


а Гибридизация на атоме N, показана неподеленная пара электронов (sp^2) и три связывающих электрона: на p_z и двух других sp^2-гибридизированных орбиталях.



б Возможные π-взаимодействия в плоскости *xy* (плоскости кольца) между неподеленными парами электронов атомов N и вакантными *d*-орбиталями на соседних атомах P (вид сверху вдоль оси *z* на плоскость *xy*).





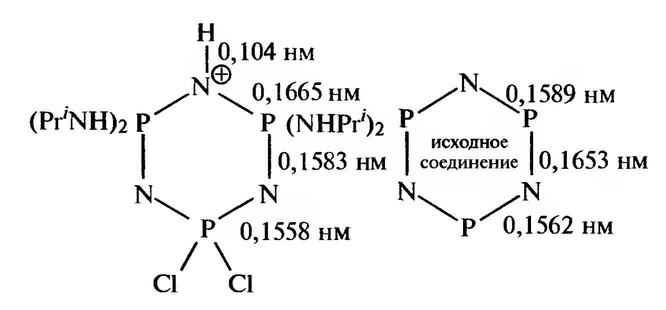
в Изображение в перспективе возможного π-связывания (гетероморфное p_π–d_π-взаимодействие между Np_z и P(d_{xz}), а также возможные гомоморфные p_π–d_π-взаимодействия орбиталей Np_z через орбиталь P(d_{xz})).

Рис. 12.26. Возможное описание связывания в фосфазенах

каждом атоме азота может участвовать в координационном связывании в плоскости xy с «вакантными» $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy}-орбиталями атома фосфора (рис. 12.26,*б*); это называется π'-связывание. Привлечение находящихся вне плоскости d_{xz}- и d_{yz}-орбиталей атома P и занятой одним электроном p_z-орбитали атома N приводит к возможности гетероморфного (N–P) «псевдоароматического» p_π–d_π-связывания (с d_{xz}) или гомоморфного (N–N) p_π–p_π-связывания (через d_{yz}), как показано на рис. 12.26,*в*.

Споры происходят по поводу относительных вкладов плоскостного π'- и двух внеплоскостных π-взаимодействий; примерно равные вклады двух последних π-систем приведут к разделению π-орбиталей на локализованные трехцентровые островки π-характера, прерывающиеся на каждом атоме P; тогда делокализационных эффектов ожидать не следует. Такая ситуация схематически показана на рис. 12.27,*а*; она согласуется с плотностью связывающих электронов (рис. 12.27,*б*), определенной исследованием деформационной плотности для бензольного клатрата гекса(1-азиридинил)циклотрифосфазена $2(\overline{CH_2CH_2N})_6P_3N_3 \cdot C_6H_6$ [163]. Возможность экзоциклического π-связывания между орбиталью $P(d_{z^2})$ и соответствующими орбиталями заместителей X также рассматривалась.

Реакции. Атом азота в *цикло*-полифосфазенах может действовать как слабое основание Брёнстеда (акцептор протонов) по отношению к таким сильным кислотам, как HF и $HClO_4$; соединения с алкильными заместителями и заместителями типа NR_2 на атоме P более основны, чем галогениды (как и следовало ожидать), их аддукты с HCl хорошо изучены. Обычно происходит существенное удлинение двух соседних с местом протонирования связей N–P и заметное укорачивание следующих ближайших связей N–P. Например, означенные расстояния в $[HN_3P_3Cl_2(NHPr^i)_4]Cl$ и в исходном соединении таковы [164]:



Типичные значения основности (pK'_a, измеренные по отношению к $HClO_4$ в $PhNO_2$) для протонирования кольцевых атомов азота следующие:

$N_3P_3(NHMe)_6$ 8,2	$N_3P_3(NEt_2)_6$ 8,2	$N_3P_3Et_6$ 6,4
$N_3P_3Ph_6$ 1,5	$N_3P_3(OEt)_6$ –0,2	*транс*-$N_3P_3Cl_3(NMe_2)_3$ –5,4

цикло-Полифосфазены могут также действовать как основания Льюиса (N-донорные лиганды) с образованием комплексов, таких как $[TiCl_4(N_3P_3Me_6)]$, $[SnCl_4(N_3P_3Me_6)]$, $[AlBr_3(N_3P_3Br_6)]$ и $[2AlBr_3 \cdot (N_3P_3Br_6)]$. Не все аддукты такого типа образуются с участием кольцевого атома N в роли донора, в аддукте 1 : 1 $(NPCl_2)_3$ с $AlCl_3$ фосфазен считается донором хлорид-иона $[N_3P_3Cl_5]^+[AlCl_4]^-$. В противоположность им в комплексе $[Pt^{II}Cl_2(\eta^2\text{-}N_4P_4Me_8)] \cdot MeCN$ присутствует трансаннулярное связывание двух атомов N фрагментом $PtCl_2$ [165]. Интересный пример *цикло*-полифосфазена, действующего как полидентатный макроциклический лиганд, наблюдается в ярко-оранжевом комплексе, образующемся при реакции $N_6P_6(NMe_2)_{12}$ с равными количествами $CuCl_2$ и CuCl. Была определена кристаллическая структура продукта $[N_6P_6(NMe_2)_{12} \cdot CuCl]^+[CuCl_2]^-$ (рис. 12.28,*б*); детальное сравнение конформации и межатомных расстояний в этом соединении с соответствующими параметрами исходного гетероцикла (рис. 12.28,*а*) дает ключ к оценке относительной важности различных π- и π'-взаимодействий с участием атомов азота (и фосфора) [166]. Случайно оказалось, что это соединение представляет собой первый пример линейного комплекса 2-координированной Cu^I $[CuCl_2]^-$. Родственная (и более обширная) металлорганическая химия фосфазенов была рассмотрена в [167].

Поскольку фосфор изоэлектронен азоту, оказалось возможным получить восьмичленные диазагек-

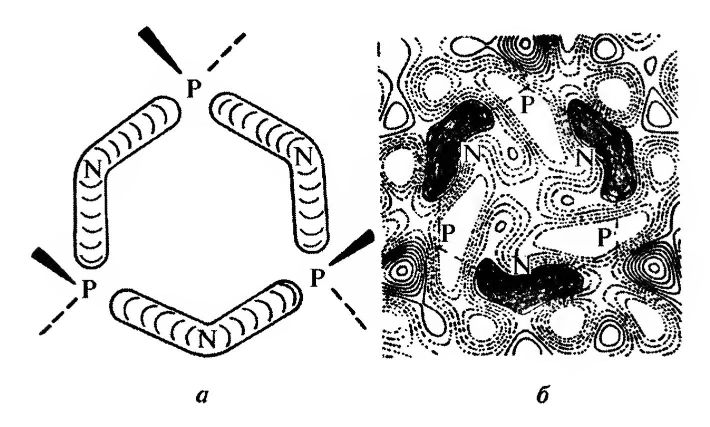


Рис. 12.27. Схематическое изображение возможных трехцентровых «островков» π-связывания над и под плоскостью кольца для $(NPX_2)_3$ (*а*). Экспериментальная плотность связывающих электронов (см. текст) (*б*)

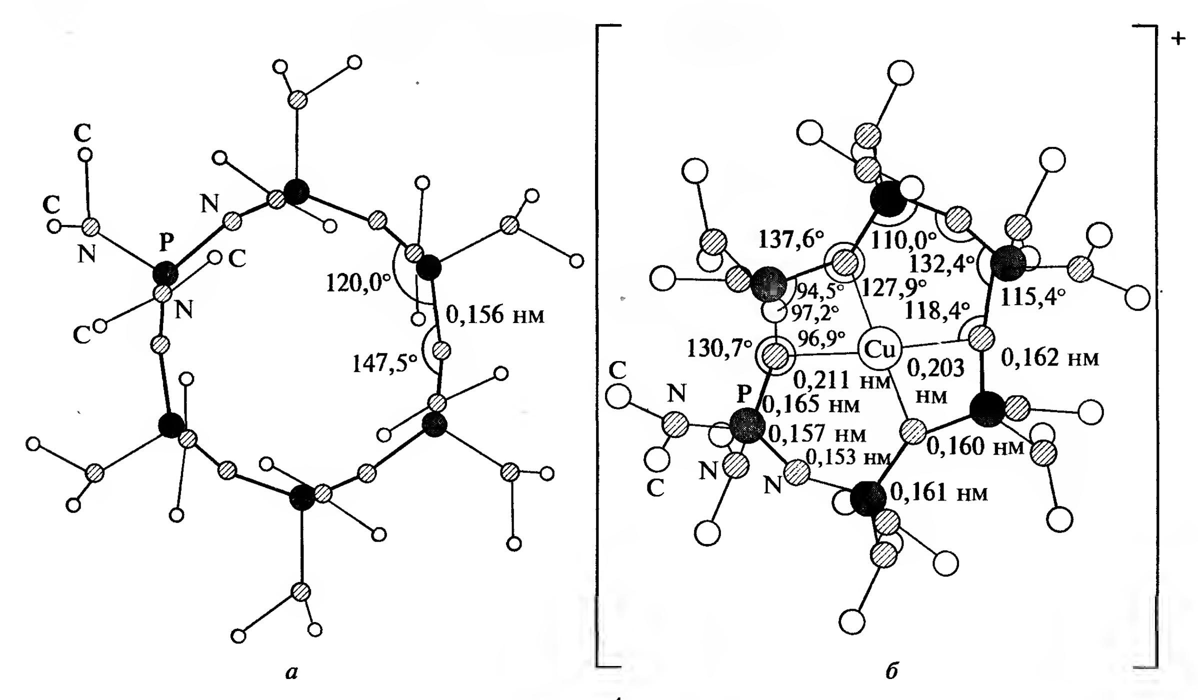


Рис. 12.28. Строение свободного лиганда $N_6P_6(NMe_2)_{12}$ (*а*) и η^4-комплексного катиона $[CuCl\{N_6P_6(NMe_2)_{12}\}]^+$ (*б*); показаны изменения конформации и межатомных расстояний в фосфазеновом макроцикле. Атом Cl скрыт под атомом Cu; можно считать, что хлор занимает либо апикальное положение в квадратной пирамиде, либо, поскольку значение ∠N(1)–Cu–N(1′) велико (160,9°), — экваториальное положение в искаженной тригональной бипирамиде. Обратите внимание, что координация сжимает кольцо, довольно плотно заполненное атомами уже в свободном состоянии; средние углы на атомах P уменьшаются с 120,0° до 107,5°, а средние углы на атомах N уменьшаются с 147,5° до 133,6°. Удлинение восьми связей P–N, смежных с четырьмя донорными атомами N, с 0,156 до 0,162 нм довольно значительно, другие расстояния P–N (в среднем 0,156 нм) остаются такими же, как в свободном лиганде

сафосфокины, такие как $\overline{NPPh_2\mathbf{P}PPh_2NPPh_2\mathbf{P}}PPh_2$, аналогичные $(NPPh_2)_4$ [168]. Два выделенных атома P могут образовывать квадратный плоский хелатный комплекс с $PdCl_2$ [169].

Многие циклические и цепочечные дихлорпроизводные $(NPCl_2)_n$ могут быть гидролизованы до *n*-основных кислот, а низшие члены этого ряда образуют хорошо известные соли, часто в таутомерной форме метафосфимовой кислоты, например:

$$\left[N{=}P(OH)_2\right]_{3,4} \rightleftharpoons \left[NH{-}P(O)(OH)\right]_{3,4}$$

Дигидрат тетрамера особенно устойчив и на самом деле представляет собой бис-гидроксониевую соль тетраметафосфимовой кислоты $[H_3O]_2^+[(NH)_4 \cdot P_4O_6(OH)_2]^{2-}$, анион которой имеет конформацию «ванны»; он связан короткими (0,246 нм) водородными связями в двумерный слой (рис. 12.29). Родственные ему соли $M_4^I[(NHPO_2)_4] \cdot nH_2O$ демонстрируют значительное разнообразие конформации тетраметафосфиматного аниона, как и 8-членные гетероциклические тетрафосфазены $(NPX_2)_4$ (с. 499), например:

$[NH_4]_4[N_4H_4P_4O_8] \cdot 2H_2O$ конформация «ванна»

$K_4[N_4H_4P_4O_8] \cdot 4H_2O$ — конформация «кресло»

$Cs_4[N_4H_4P_4O_8] \cdot 6H_2O$ — конформация «седло»

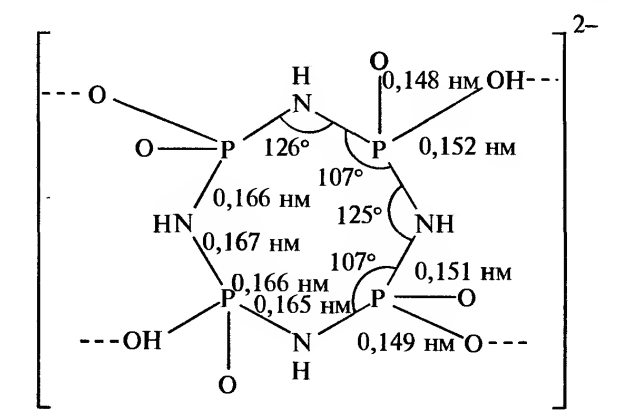


Рис. 12.29. Схематическое изображение аниона $[(NH)_4P_4O_6(OH)_2]^{2-}$, имеющего конформацию «ванны»; указаны основные геометрические параметры и положения водородных связей

Применение. Для полифосфазенов было предложено много различных практических применений, особенно для ациклических полимеров с большой молекулярной массой, однако вещества с наиболее ценными свойствами крайне дороги и, прежде чем материалы из них получат широкое распространение, цены должны значительно снизиться (ср. с силоксанами, с. 343). Наиболее дешевые соединения — представители ряда хлорпроизводных $(NPCl_2)_n$, однако они легко гидролизуются во влажном воздухе до полиметафосфимовых кислот. Более высокую стабильность проявляют амино-, алкокси-, фенокси- и особенно фторпроизводные; они представляют значительный интерес как жесткие пластмассы, эластомеры, пластмассовые пленки, экструзионные волокна и пенопласты [160, 170]. Такие материалы (M > 500 000) обладают водоотталкивающими свойствами, устойчивы к растворителям, огнеупорны и сохраняют гибкость при низких температурах (рис. 12.30). Возможные области применения: топливные шланги, сальники и кольцевые уплотнительные прокладки для использования в высотной авиации или для машин в арктическом климате. Экстраординарные диэлектрические свойства делают их великолепными материалами для покрытия металлов и изоляции проводов. Полифосфазены также используют для улучшения высокотемпературных свойств фенольных смол и в качестве композитов с асбестом или стеклом для негорючего изолирующего материала. Некоторые из более реакционноспособных производных предлагались в качестве пестицидов и даже в качестве высокоэффективных удобрений.

12.3.8. Фосфорорганические соединения

Обсуждение всего многообразия органических соединений фосфора [171] выходит за рамки данной книги, хотя некоторые важные классы соединений уже были кратко упомянуты, например третичные фосфиновые лиганды (с. 462), алкоксифосфины и их производные (с. 464), фосфорорганические галогениды (с. 467), фосфатные эфиры в биологических процессах (с. 492) и органические производные PN-соединений (предыдущий раздел). Существует также бесчисленное множество органических производных полициклических полифосфанов (с. 461) [67, 70, 172] и огромное количество гетероциклических фосфорорганических соединений [173, 174]. Из общей массы органических соединений фосфора выделяют в виде особой группы фосфорорганические соединения, т.е. такие, которые содержат одну (или более) прямую связь P–C. В таких соединениях координационное число фосфора может быть 1, 2, 3, 4, 5 или 6 (с. 454). Примеры с КЧ 1 изначально были ограничены относительно неустойчивыми соединениями HCP, FCP и MeCP (ср. с HCN, FCN и MeCN). HC≡P впервые был получен в 1961 г. при пропускании газообразного PH_3 при 40 мм рт. ст. через вращающуюся электрическую дугу низкой интенсивности, зажженную между двумя графитовыми электродами [175]. HCP — бесцветный, химически активный газ, который стабилен только в условиях ниже его тройной точки (–124 °C, 30 мм рт. ст.). Мономерный HCP медленно полимеризуется при –130 °C (быстрее при –78 °C) в черное твердое вещество, и присоединяет HCl при –110 °C с образованием $MePCl_2$ в качестве единственного продукта. Позднее [176] пиролизом $MeCH_2PCl_2$ при 930 °C в проточном реакторе низкого давления с улавливанием продуктов при –78 °C был получен MeCP. Стабилизация фосфаалкина была достигнута η^2-комплексообразованием с металлом [177]:

$$Bu^tC{\equiv}P + [Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2] \xrightarrow[\text{комн. темпер.}]{C_6H_6} C_2H_4 + [Pt(\eta^2\text{-}Bu^tCP)(PPh_3)_2]\cdot C_6H_6$$

Прозрачный, кремового цвета бензольный сольват был исследован методами рентгеноструктурного анализа монокристалла и спектроскопии ЯМР ^{31}P. Первым свободным фосфаалкином, устойчивым к полимеризации, был $Bu^tC{\equiv}P$ [178], его химия была подробно изучена [179, 180]. Подобный фосфаалкин ArC≡P ($Ar = 2,4,6\text{-}Bu^t_3C_6H_2$) был изучен методом РСА [182], связь C–P оказалась равна 0,152 нм, что близко к расстоянию C–P в 0,154 нм, определенному из микроволновых спектров HCP и MeCP. Наиболее изученные реакции фосфаалкинов — это реакции циклоприсоединения с образованием фосфорорганических гетероциклов [179–181] и реакции с нуклеофилами, в которых образуются фосфаалкены и 1,2-дифосфабутадиены [182].

Как и в случае с КЧ 1, первое соединение 2-координированного фосфора также появилось в 1961 г. [183]: $Me_3P{=}PCF_3$ был получен в виде белого твердого вещества путем разрыва связей в *цикло*-$[P(CF)_3]_{4\,\text{или}\,5}$ при помощи PMe_3; продукт стабилен при низких температурах, но легко диссоциирует на исходные вещества при температуре выше комнатной. Более устойчив изогнутый 2-координационный фосфокатион, встречающийся в оранжевой соли, показанной на схеме (с. 506), [184].

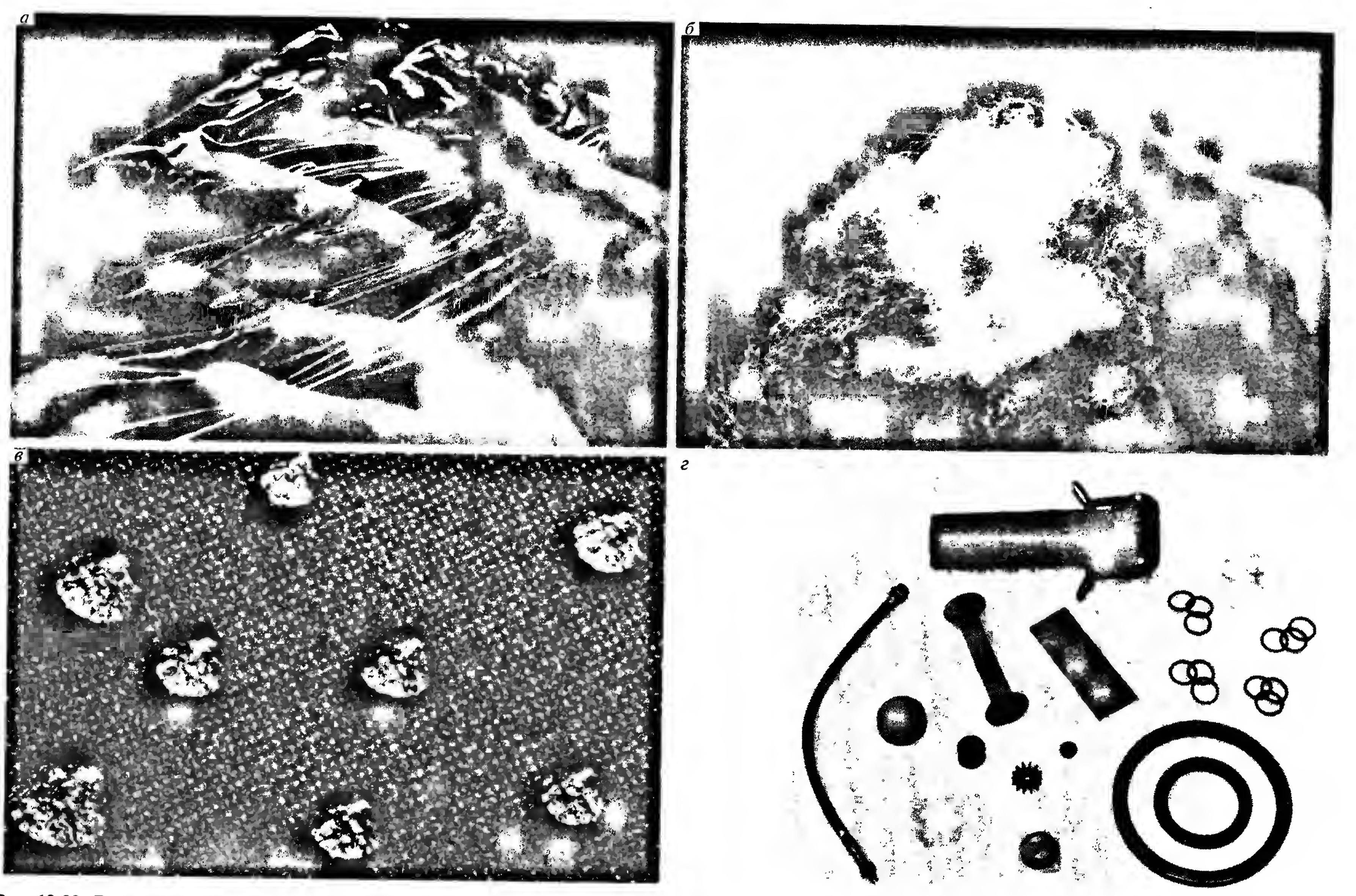


Рис. 12.30. Возможные области применения полифосфазенов. *а* — Тонкая пленка поли(аминофосфазена); такие материалы представляют интерес для биомедицинских целей. *б* — Волокна из поли[бис(трифторэтокси)фосфазена]; эти волокна обладают водоотталкивающими свойствами, сопротивляются гидролизу и сильному солнечному свету, а также не горят. *в* — Хлопчатобумажная ткань, обработанная поли(фторалкоксифосфазеном), демонстрирует водоотталкивающие свойства, приданные ей фосфазеном. *г* — Полифосфазеновые эластомеры в настоящее время производятся для применения в топливных шлангах, сальниках и кольцевых уплотнительных прокладках, ударопоглотителях и компонентах карбюраторов; они непроницаемы для масел и топлив, не горят и остаются гибкими при очень низких температурах. (Фотографии любезно предоставлены Г. Олкоком (Пенсильванский университет) и корпорацией Firestone Tire and Rubber Company.)

$$\left[\text{(N-Et-бензотиазол-2-ил)}_2\text{P}^{\oplus} \right] ClO_4^-$$
(∠C–P–C 104,6°; P–C 0,176 нм)

Сообщение о получении ароматического гетероцикла фосфабензола C_5H_5P (аналога пиридина) появилось в 1971 г. [185], через несколько лет после получения его трифенильного производного 2,4,6-$Ph_3C_5H_2P$. (См. также $HP{=}CH_2$ [29] и $[P(CN)_2]^-$ [30], с. 454.) Бурно развивающаяся область гетероциклических соединений фосфора с 2- и 3-координированным атомом фосфора обсуждается в монографиях [173, 174], а вызывающим не меньший интерес фосфаалкенам (–P=C<) и дифосфенам (–P=P–) посвящены обзоры [179, 180, 186, 187].

Наиболее распространенные координационные числа атома P в фосфорорганических соединениях — 3 и 4; примерами служат третичные фосфины и их комплексы, а также четвертичные катионы типа $[PMe_4]^+$ и $[PPh_4]^+$. Огромное значение имеют также 4-координационые илиды фосфора[4)] $R_3P{=}CH_2$. Действительно, немногие научные статьи пробуждали такой живой интерес, как статья Г. Виттига и Г. Гейсслера в 1953 г., где сообщалось, что метилентрифенилфосфоран реагирует с бензофеноном с образованием Ph_3PO и 1,1-дифенилэтилена с великолепным выходом [188].

$$Ph_3P{=}CH_2 + Ph_2CO \longrightarrow Ph_3PO + Ph_2C{=}CH_2$$

Илид $Ph_3P{=}CH_2$ можно легко получить депротонированием галогенида четвертичного фосфония при помощи *н*-бутиллития, в настоящее время известно много подобных илидов:

$$[Ph_3PCH_3]^+Br^- \xrightarrow{LiBu^n} Ph_3P{=}CH_2 + LiBr + Bu^nH$$

$$[PMe_4]^+Br^- + NaNH_2 \xrightarrow{\text{ТГФ}, 0\,°C} Me_3P{=}CH_2 + NaBr + NH_3$$

Огромные возможности реакции Виттига и ее вариантов для разработки удобных методов формирования двойных связей C=C и др. с хорошими выходами были наглядно продемонстрированы работами Виттига с коллегами. Кульминацией стало присуждение в 1979 г. Нобелевской премии по химии (совместно с Г. Брауном за работы по гидроборированию, с. 163). Реакции илидов фосфора со многими неорганическими соединениями также привели к открытию новой, совершенно замечательной химии [189]. Следует отметить интересное желтое вещество $Ph_3P{=}C{=}PPh_3$ [190]; в отличие от аллена $H_2C{=}C{=}CH_2$, который имеет линейный центральный атом углерода, молекулы изогнуты, и структура совершенно необычна тем, что две кристаллографически неэквивалентные молекулы в элементарной ячейке обладают совершенно разными углами связей: 130,1° и 143,8°. Короткие расстояния P=C (0,163 нм по сравнению с 0,1835 нм для P–C(Ph)) предполагают наличие двойной связи, но нелинейность фрагмента P=C=P и особенно два разных значения угла объяснить очень трудно (ср. с изоэлектронным катионом $[Ph_3P{=}N{=}PPh_3]^+$, который имеет разные углы в различных соединениях).

Пентаорганические производные фосфора встречаются редко. Первым был синтезирован (Г. Виттигом и М. Рибером в 1948 г.) PPh_5:

$$Ph_3PO \xrightarrow[2)\,HCl]{1)\,LiPh} [PPh_4]^+Cl^- \xrightarrow{HI} [PPh_4]^+I^- \xrightarrow{LiPh} PPh_5 \text{ (разлаг. при 124 °C)}$$

В отличие от $SbPh_5$ (который имеет квадратно-пирамидальное строение, с. 556), молекула PPh_5 имеет форму тригональной бипирамиды с аксиальными расстояниями P–C (0,199 нм) заметно более длинными, чем экваториальные (0,185 нм). Позднее (в 1976 г.) были получены $P(CF_3)_3Me_2$ и $P(CF_3)_2Me_3$ путем метилирования соответствующих хлоридов действием $PbMe_4$. Существует также много примеров 5-координированного фосфора, когда не все присоединенные атомы являются атомами углерода. Одно из таких соединений — диоксафенилспирофосфоран, показанный на рис. 12.31; локальная симметрия вокруг атома P по существу квадратно-пирамидальная, факторы, которые влияют на выбор между этой геометрией и тригональной бипирамидой, в настоящее время вызывают боль-

---

4) Илиды — это соединения, в которых карбанион напрямую присоединен к гетероатому, несущему достаточно большой положительный заряд:

$$\left\{>C^-{-}X\right\}^+ \longleftrightarrow \left\{>C{=}X\right\}$$

Так, $Ph_3P{=}CH_2$ — это трифенилфосфонийметилид. (Более подробное обсуждение реакции Виттига см. в [2] или в учебниках по органической химии.)

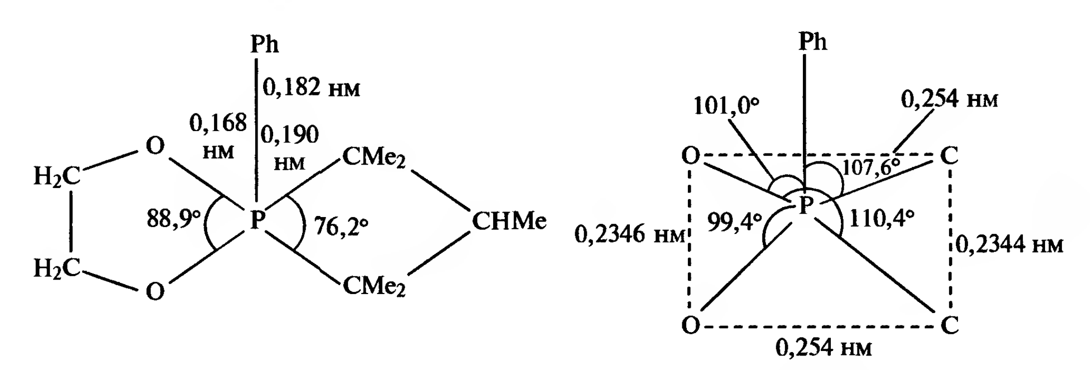


Рис. 12.31. Схематическое изображение строения молекулы $[P(C_3HMe_5)(O_2C_2H_4)Ph]$; показано пирамидальное (пирамида с прямоугольным основанием) расположение пяти атомов, связанных с P; атом P находится на расстоянии 0,044 нм над плоскостью C_2O_2

шой интерес [39, 191]. Следует также отметить, что соединения Ph_3PBr_2 и Ph_3PI_2, в которых можно было бы ожидать присутствия 5-координированного атома P, на самом деле содержат 4-координированный P и дигалогенный фрагмент с необычной концевой координацией, т.е. $Ph_3P{-}Br{-}Br$ [192] и $Ph_3P{-}I{-}I$ [193]. Соответствующие межгалогенные аддукты Ph_3PIX (X = Cl, Br) оказались 4-координационными, но ионными, т.е. $[Ph_3PI]^+X^-$ [194].

Многие фосфорорганические соединения высокотоксичны, часто — смертельны. Они активно разрабатывались для гербицидов, пестицидов и для более зловещих целей (нервно-паралитические газы, которые дезориентируют, приводят в замешательство, парализуют или убивают [9]).

Литература

1 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education Publ., Easton, Pa., 1956; Phosphorus, pp. 109–139.

2 J. Emsley, D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, Harper & Row, London, 1976, 534 pp.

3 A.F. Childs, Phosphorus, phosphoric acid and inorganic phosphates, in *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, (R. Thompson, ed.), pp. 375–401, The Chemical Society, London, 1977.

4 *Proceedings of the First International Congress on Phosphorus Compounds and their Non-fertilizer Applications, 17–21 October 1977 Rabat, Morocco*, IMPHOS (Institut Mondial du Phosphat), Rabat, 1978, 767 pp.

5 L.D. Quin, J.D. Verkade (eds.), *Phosphorus Chemistry: Proceedings of the 1981 International Conference*, ACS Symposium Series No. 171, 1981, 640 pp.

6 H. Goldwhite, *Introduction to Phosphorus Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1981, 113 pp.

7 E.C. Alyea, D.W. Meek (eds.), *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*, ACS Symposium Series No. 196, 1982, 421 pp.

8 D. E.C. Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 5th edn., Elsevier, Amsterdam, 1995, 1208 pp.

9 A. D.F. Toy, E.N. Walsh, *Phosphorus Chemistry in Everyday Living*, (2nd edn.). Washington, ACS, 1987, 362 pp.

10 E.N. Walsh, E.J. Griffith, R.W. Parry, L.D. Quin (eds.), *Phosphorus Chemistry: Developments in American Science*, ACS Symposium Series No. 486, 1992, 288 pp.

11 J.R. van Wazer (ed.), *Phosphorus and its Compounds*, Vol. 2, *Technology, Biological Functions and Applications*, Interscience, New York, 1961, 2046 pp.

12 F.H. Portugal, J.S. Cohen, *A Century of DNA. A History of the Discovery of the Structure and Function of the Genetic Substance*, MIT Press, Littleton, Mass., 1977, 384 pp.

13 R.L. Rawis, *Chem. and Eng. News*, Dec. 21, 1987, pp. 26–39.

14 J.K. Barton, *Chem. and Eng. News*, Sept. 26, 1988, pp. 30–42.

15 *Topics in Phosphorus Chemistry*, Wiley, New York, Vol. 1 (1964) – Vol. 11 (1983).

16 J.O. Nriagu, P.B. Moore (eds.), *Phosphate Minerals*, Springer Verlag, Berlin, 1984, 442 pp.

17 W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, (transl. D.R. Terrell), VCH, Weinheim, 1989, Phosphorus, pp. 68–105.

18 B.H. Svensson, R. Söderlund (eds.), *Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur — Global Biogeochemical Cycles*, SCOPE Report, No. 7, Sweden, 1976, 170 pp.; SCOPE Report No. 10, Wiley, New York, 1977, 220 pp., SCOPE Newsletter 47, Jan. 1995, pp. 1–4.

19 E.J. Griffith, A. Beeton, J.M. Spencer, D.T. Mitchell (eds.), *Environmental Phosphorus Handbook*, Wiley, New York, 1973, 718 pp.

20 Ciba Foundation Symposium 57 (new Series), *Phosphorus in the Environment: Its Chemistry and Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1978, 320 pp.

21 E.T. Degens, *Topics in Current Chem.*, **64**, 1–112 (1976).

22 J. Emsley, *Chem. Br.*, **13**, 459–463 (1977).

23 D. E.C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1974, 542 pp.

24 R. J. van Zee, A.U. Khan, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6805–6806 (1974).

25 von H. Thurn, H. Krebs, *Acta Cryst.*, **B25**, 125–135 (1969).

26 *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 8, Suppl. 3, *Phosphorus*, Longman, London, 1971, 1467 pp.

27 D.G. Gorenstein (ed.) *Phosphorus-31 NMR; Principles and Applications*, Academic Press, London, 1984, 604 pp. J.G. Verkade, L.D. Quin (eds.), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, Weinheim, 1987, 717 pp.

28 E. Fluck, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **10**, 193–284 (1980).
29 H.W. Kroto, J.F. Nixon, K. Ohno, N. P.C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 709 (1980).
30 W.S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka, A. Schmidpeter, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 934–935 (1979).
31 W. Dahlmann, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften*, **59**, 420 (1972). W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, *ibid.* **60**, 104 (1973).
32 J.H. Weinmaier, A. Schmidpeter, *et al., Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 412 (1979); *Chem. Ber.*, **113**, 2278–2290 (1980); *J. Organometallic Chem.*, **185**, 53–68 (1980).
33 G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **14**, 705–706 (1975).
33a R. Appel, E. Gaitzsch, F. Knoch, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 589–590 (1985).
34 J.C. Burt, G. Schmid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1385–1387 (1978).
35 L. Markó, B. Markó, *Inorg. Chim. Acta*, **14**, L39 (1975).
36 P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 469 (1979).
37 W.S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K.B. Dillon, A.W.G. Platt, T.C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 413–418 (1981); см. также *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 935–936 (1979).
38 M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1757–1763 (1979). Об аналогичных комплексах, в которых μ-(η^3-P_3)-мостики объединяют RhCo, RhNi, IrNi, IrCo и RhRh, см. в C. Bianchini, M. Di Vaira, A. Meli, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 405–406 (1980).
39 J.M. Fernandez, B. F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1015–1016 (1978).
40 S.B. Colbran, C.M. Hay, B. F.G. Johnson, F.J. Lahoz, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1766–1768 (1986).
41 J.L. Vidal, W.E. Walker, R.L. Pruett, R.C. Schoening, *Inorg. Chem.*, **18**, 129–136 (1979).
42 M. Di Vaira, P. Stoppioni, *Polyhedron*, **6**, 351–382 (1987). (Обзор)
43 O.J. Scherer, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 924–943 (1985); **29**, 1104–1122 (1990). (Обзоры)
44 O.J. Scherer et al., in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 193–208.
45 C.F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Pàlyi, L. Markò, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **18**, 3054–3059 (1979).
46 L.Y. Goh, C.K. Chu, R. C.S. Wong, T.W. Hambley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1951–1956 (1979).
47 M.H. Chisholm, K. Folting, J.C. Huffman, J.J. Koh, *Polyhedron*, **4**, 893–895 (1985).
48 H. Schaffer, D. Binder, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 522–524 (1985).
49 L.Y. Goh, R. C.S. Wong, T. C.W. Mak, *J. Organometallic Chem.*, **364**, 363–371 (1989); **373**, 71–76 (1989).
50 L. Weber, U. Sonnenberg, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **605**, 87–99 (1991).
51 A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.*, **111**, 61–64 (1976).
52 K.H. Whitmire, T.A. Albright, S.K. Kang, M.R. Churchill, J.C. Fettinger, *Inorg. Chem.*, **25**, 2799–2805 (1986).
53 G. Schmid, H.P. Kempny, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **432**, 160–166 (1977).
54 P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 469 (1979).
55 W.E. Lindsell, K.J. McCullough, A.J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4487–4489 (1983).
56 A.P. Ginsberg, W.E. Lindsell, K.J. McCullough, C.R. Sprinke, A.J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 403–416 (1986).
57 O.J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 1355–1357 (1989).
58 O.J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 827–835 (1993).
59 G. Fritz, E. Layher, H. Krautscheid, B. Mayer, E. Matern, W. Hönle, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **611**, 56–60 (1992).
60 M. Baudler, T. Etzbach, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 580–582 (1991).
61 O.J. Scherer, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, S. Kohlmann, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1153–1155 (1987).
62 L.Y. Goh, R. C.S. Wong, E. Sinn, *Organometallics*, **12**, 888–894 (1993).
63 A. Wilson, The metal phosphides, Chap. 3 (pp. 289–363) in [23], см. также с. 256.
64 A. D.F. Toy, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1973 (Section 20.2, Phosphides, pp. 406–414).
65 D. E.C. Corbridge, *Phosphorus* (3rd edn.), Elsevier, Amsterdam, 1985, Section 2.2, Metallic Phosphides, pp. 56–69. (См. также: 5th edn. 1995.)
66 H. G. von Schnering, in A.H. Cowley (ed.) *Rings, Clusters and Polymers of the Main Group Elements*, ACS Symposium Series No. 232, Washington D.C., 1983, pp. 69–80.
67 M. Baudler, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **21**, 492–512 (1982); **26**, 419–441 (1987).
68 W. Hönle, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 352–353 (1986).
69 C. Hadenfeldt, F. Bartels, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1247–1252 (1994).
70 M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.*, **93**, 1623–1667 (1993).
71 M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.*, **94**, 1273–1297 (1994). См. также *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 1133–1139 (1995).
72 A.J. Downs, G.S. McGrady, E.A. Barnfield, D. W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 545–550 (1989).
73 A. Bechers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1869–1879 (1993).
74 E. Fluck, Chemistry of phosphine, *Topics in Current Chem.*, **35**, 1–64 (1973). (Обзор с 493 ссылками.)
75 Chapter 5 in [2], Phosphorus (III) ligands in transition-metal complexes, pp. 177–207.
76 C.A. McAuliffe, W. Levason, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1979, 546 pp. (Обзор, более 2700 ссылок.) См. также C.A. McAuliffe (ed.), *Transition-Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Donor Ligands*, Macmillan, London, 1972.
77 O. Stelzer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **9**, 1–229 (1977). Большой обзор, содержит более 1700 ссылок, расположенных по элементам и методам, но без оценок и обобщений.
78 R. Mason, D.W. Meek, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 183–194 (1978).
79 G. Parshall, Homogeneous catalytic activation of C–H bonds, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 113–117 (1975).
80 I. Tornieporth-Oetting, T. Klapotke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 132–133 (1990).
81 J. Chatt, *Nature*, **165**, 637–638 (1950); J. Chatt, A.A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3061–3067 (1951).
82 T. Kruck, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **6**, 53–67 (1967); J.F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **13**, 363–469 (1970); R.J. Clarke, M.A. Busch, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 246–252 (1973).

83 D.H. Chadwick, R.S. Watt, Chap. 19 in [11], pp. 1221–1279.
84 M. Becke-Goehring, A. Debo, E. Fluck, W. Goetze, *Chem. Ber.*, **94**, 1383–1387 (1961).
85 J.N. Denis, A. Krief, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 544–545 (1980).
86 Р.И. Пыркин, Я.А. Левин, Е.И. Гольдфарб, *Журн. общей химии*, **43**, 1705–1713 (1973). См. также A. Hinke, W. Kuchen, J. Kutter, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 1060 (1981).
87 B.W. Tattershall, N.L. Kendall, *Polyhedron*, **13**, 1517–1521 (1994).
88 Н.Г. Фещенко, В.Г. Костина, А.В. Кирсанов, *Журн. общей химии*, **48**, 222 (1978).
89 D. Mootz, M. Wiebcke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **545**, 39–42 (1987).
90 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **32**, 933–938 (1960).
91 R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinate Phosphorus and Related Elements*, G. Thieme, Stuttgart, 1973, 1973, 259 pp.
92 C.J. Marsden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 401–402 (1984).
93 C. Macho, R. Minkwitz, J. Rohman, B. Steger, W. Wolfel, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.*, **25**, 2828–2835 (1986) (и ссылки из этой статьи).
94 C.J. Marsden, K. Hedberg, J.M. Shreeve, K.D. Gupta, *Inorg. Chem.*, **23**, 3659–3662 (1984).
95 S.J. Brown, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 277–280 (1988).
96 R.W. Suter, H.C. Knachel, V.P. Petro, J.H. Howatson, S.G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1474–1479 (1973).
97 A. Finch, P.N. Gates, H. D.B. Jenkins, K.P. Thakur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 579–580 (1980). См. также H.D.B. Jenkins, L. Sharman, A. Finch, P.N. Gates, *Polyhedron*, **13**, 1481–1482 (1994) (и ссылки из этой статьи).
98 A. Finch, P.N. Gates, A.S. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 812–814 (1981). См. также H.D.B. Jenkins, K.P. Thakur, A. Finch, P.N. Gates, *Inorg. Chem.*, **21**, 423–426 (1982).
99 A.S. Muir, *Polyhedron*, **10**, 2217–2219 (1991).
100 K.B. Dillon, R.J. Lynch, R.N. Reeve, T.C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1243–1248 (1976). См. также M.A. H.A. Al-Juboori, P.N. Gates, A.S. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1270–1271 (1991).
101 F.F. Bentley, A. Finch, P.N. Gates, F.J. Ryan, K.B. Dillon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 457–459 (1974). См. также *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1863–1866 (1973).
102 K.B. Dillon, M.P. Nisbet, R.N. Reeve, *Polyhedron*, **7**, 1725–1726 (1988). См. также H.D.B. Jenkins, *Polyhedron*, **15**, 2831–2834 (1996).
103 B.N. Meyer, J.N. Ishley, A.V. Fratini, H.C. Knachel, *Inorg. Chem.*, **19**, 2324–2327 (1980) (и ссылки из этой статьи).
104 A.V. Kirsanov, Zh. K. Gorbatenko, N.G. Feshchenko, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 125–139 (1975).
105 H. Schnöckel, S. Schunck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 161–164 (1987); **552**, 155–162, 63–70 (1987). M. Binnewies, H. Borrmann, *ibid.*, **552**, 147–154 (1987).
106 S. Schunck, H.-J. Göcke, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **583**, 78–84 (1990).
107 H. Bok, M. Kremer, B. Solouki, M. Binnewies, M. Meisel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 9–11 (1992).
108 O.J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 852–854 (1991).
109 D. Heinze, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 141–172 (1975).
110 M. Jansen, M. Voss, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 100–101, 965 (1981) (и ссылки из этой статьи, касающиеся определения кристаллической структуры других членов ряда P_4O_{6+n}). См. также M. Jansen, M. Moebs, *Inorg. Chem.*, **23**, 4486–4488 (1984).
111 M. Hoffmann, M. Becke-Goehring, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **8**, 193–271 (1976); J.G. Riess in A.H. Cowley (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of the Main Group Elements*, ACS Symposium Series No. 232, 17–47 (1983).
112 H. Vincent, *Bull. Soc. Chim. France*, 4517–4521 (1972); R. Förthmann, A. Schneider, *Z. Phys. Chem.* (NF), **49**, 22–37 (1966).
113 A.M. Griffin, P.C. Minshall, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 809–810 (1976).
114 C.-C. Chang, R.C. Haltiwanger, A.D. Norman, *Inorg. Chem.*, **17**, 2056–2062 (1978). См. также B.W. Tattershall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1515–1520 (1987); B.W. Tattershall, N.L. Kendall, *Polyhedron*, **13**, 2629–2637 (1994).
115 P. Bourdauducq, M.C. Démarcq, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1897–1900 (1987).
116 M. G.B. Drew, R.J. Hobson, P. P. E.M. Mumba, D.A. Rice, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1569–1571 (1987).
117 H. Falius, W. Krause, W.S. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 103–104 (1981).
118 H.W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 82–83 (1986).
119 M. Baudler, A. Floruss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 2070–2076 (1994).
120 M.L. Walker, D.E. Peckenpaugh, J.L. Mills, *Inorg. Chem.*, **18**, 2792–2796 (1979).
121 F. Frick, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 281–286 (1993). Строение P_4O_7S, т.е. $P_4O_6(O)_t(S)_t$, см. в M. Jansen, S. Strojek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 479–483 (1995).
122 P. Lönnecke, R. Blachnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1257–1261 (1993). См. также M. Ruck, *ibid*, **620**, 1832–1836 (1994); R. Blachnik, A. Hepp, P. Lönnecke, J.A. Donkin, B.W. Tattershall, *ibid*, **620**, 1925–1931 (1994).
123 G. Milazzo, S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley, New York, 1978, 421 pp. A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1985, 834 pp.
124 I.I. Creaser, J.O. Edwards, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **7**, 379–435 (1972).
125 J.W. Larson, M. Pippin, *Polyhedron*, **8**, 527–530 (1989).
126 H. Niederprüm, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **14**, 614–620 (1975); G.A. Krulik, *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Vol. 9, pp. 198–218, Wiley, New York, 1994.
127 G. Becker, H.-D. Hausen, O. Mundt, W. Schwarz, C.T. Wagner, T. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **591**, 17–31 (1990).
128 S. Ohashi, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 415–438 (1975).
129 N.N. Greenwood, A. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 3485–3492, 3864–3867 (1959).
130 R.A. Munson, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3374–3377 (1964).
131 A.D. Mighell, J.R. Smith, W.E. Brown, *Acta Cryst.*, **B25**, 776–781 (1969).
132 P. Becker, *Phosphates and Phosphoric Acid*, Marcel Dekker, New York, 1988, 760 pp.
133 R.F. Jameson, *J. Chem. Soc.*, 752–759 (1959).
134 E. Tillmanns, W.H. Baur, *Inorg. Chem.*, **9**, 1957–1958 (1970).
135 J.H. Morris, P.G. Perkins, A. E.A. Rose, W.E. Smith, *Chem. Soc. Revs.*, **6**, 173–194 (1977).
136 J.M. Thomas *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1170–1172 (1992), 929–931; 1266–1268 (1992). См. также R. Kniep, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 525–534 (1986).

137 G.M. Clark, R. Morley, *Chem. Soc. Revs.*, **5**, 269–295 (1976).
138 W.P. Griffith, R.D. Powell, A.C. Skapski, *Polyhedron*, **7**, 1305–1310 (1988).
139 G.P. Haight, T.W. Hambley, P. Hendry, G.A. Lawrance, A.M. Sargeson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 488–491 (1985) (и ссылки из этой статьи).
140 E.J. Griffith, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 173–200 (1975).
141 И.С. Кулаев, *Биохимия высокомолекулярных полифосфатов*. Изд-во МГУ, 1975, 247 с.
142 M.-T. Averbuch-Pouchot, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **545**, 118–124 (1987).
143 B. Klinkert, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **567**, 87–94 (1988).
144 J. Maling, F. Hanic, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **10**, 341–502 (1980).
145 A. E.R. Westman, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **9**, 231–405 (1977). (Подробное обсуждение, 963 ссылки.)
146 S.Y. Kalliney, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **7**, 255–309 (1972).
147 U. Schülke, M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **612**, 107–112 (1992).
148 D.A. Palgrave, Section 28, pp. 760–815, in ref. 26.
149 M.L. Nielsen, Chap. 5 in C.B. Colburn (ed.), *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol. 1, pp. 307–469, Elsevier, Amsterdam, 1966.
150 W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **610**, 121–126 (1992).
151 R. Ahlrichs, S. Schunk, H.-G. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 421 — 422 (1988).
152 J. Böske, E. Niecke, E. Ocando-Maverez, J.-P. Majoral, G. Bertand, *Inorg. Chem.*, **25**, 2695–2698 (1986).
153 L. Riesel, R. Friebe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **604**, 85–91 (1991).
154 E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1715–1716 (1988).
155 K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron*, **8**, 707–726 (1989).
156 O.J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 571–572 (1980).
157 M.N. Thompson, R.C. Haltiwanger, A.D. Norman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 647–648 (1979).
158 M. Bermann, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **7**, 311–378 (1972).
159 A.H. Cowley, M.C. Cashner, J.S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7784–7786 (1978).
160 H.R. Allcock, *Phosphorus Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, 1972, 498 pp.; H.R. Allcock, *Chem. Rev.*, **72**, 315–356 (1972) (475 refs.). H.R. Allcock, Chap. 3 in A.H. Cowley (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of the Main Group Elements*, ACS Symposium Series No. 282, Washington, DC, 49–67 (1982). H.R. Allcock in J.E. Mark, R. West, H.R. Allcock (eds.), *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, 1991, 304 pp. H.R. Allcock, Chap. 9 in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 145–169 (1992).
161 S.S. Krisnamurthy, A.C. Sau, M. Woods, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **21**, 41–112 (1978) (499 refs.).
162 R.T. Oakley, S.J. Rettig, N.L. Paddock, J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6923–6936 (1985).
163 T.S. Cameron, B. Borecka, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements*, **64**, 121–128 (1992).
164 N.V. Mani, A.J. Wagner, *Acta Cryst.*, **27B**, 51–58 (1971).
165 J.P. O'Brien, R.W. Allen, H.R. Allcock, *Inorg. Chem.*, **18**, 2230–2235 (1979).
166 W.C. Marsh, N.L. Paddock, C.J. Stewart, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1190–1191 (1970).
167 H.R. Allcock, J.L. Desorcie, G.H. Riding, *Polyhedron*, **6**, 119–157 (1987).
168 A. Schmidpeter, G. Burget, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 580–581 (1985).
169 A. Schmidpeter, F. Steinmüller, W.S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **569**, 158–172 (1989).
170 H.R. Allcock, *Sci. Progr. Oxf.*, **66**, 355–369 (1980).
171 R.S. Edmondson (ed.), *Dictionary of Organophosphorus Compounds*, Chapman and Hall, New York, 1988, 1347 pp.
172 G. Fritz, H.-G. von Schering *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **552**, 34–49 (1987); **584**, 21–50, 51–70 (1990); **585**, 51–64 (1990); **595**, 67–94 (1991) (и ссылки из этих статей).
173 E. Fluck, B. Neumuller, in H.W. Roesky (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Metals*, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 193–195.
174 A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, in H.W. Roesky (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Metals*, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 307–343.
175 T.E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1769–1770 (1961).
176 N.P.C. Westwood, H.W. Kroto, J.F. Nixon, N. P.C. Simmons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1405–1408 (1979).
177 J.C.T.R. Burkett-St. Laurent, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, J.F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1141–1143 (1981).
178 G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36**, 16 (1981).
179 J.F. Nixon, *Chem. Rev.*, **88**, 1327–1362 (1988).
180 M. Regitz, *Chem. Rev.*, **90**, 191–213 (1990). См. также M. Regitz, O.J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990.
181 R. Bartsch, J.F. Nixon, *Polyhedron*, **8**, 2407 (1989).
182 A.M. Arif, A.F. Barron, A.H. Cowley, S.W. Hall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 171–172 (1988).
183 A. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2388–2389 (1961).
184 K. Dimroth, P. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **99**, 1332–1340 (1966); R.Allmann, *Chem. Ber.*, **99**, 1332–1340 (1966).
185 A.J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3293–3295 (1971).
186 R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 731–744 (1981).
187 N.C. Norman, *Polyhedron*, **12**, 2431–2436 (1993).
188 G. Wittig, G. Geissler, *Annalen*, **580**, 44–57 (1953).
189 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 62–70 (1975).
190 A.T. Vincent, P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc. (D), Chem. Commun.*, 592 (1971).
191 W. Althoff, R.O. Day, R.K. Brown, R.R. Holmer, *Inorg. Chem.*, **17**, 3265–3270 (1978); см. также две следующие статьи, pp. 3270–3276, 3276–3285.
192 N. Bricklebank, S.M. Godfrey, A.G. Mackie, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 355–356 (1992).
193 S.M. Godfrey, D.G. Kelly, C.S. McAuliffe, A.G. Mackie, R.G. Pritchard, S.M. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1163–1164 (1991).
194 K.B. Dillon, J. Lincoln, *Polyhedron*, **8**, 1445–1446 (1989).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	**33 As**	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	**51 Sb**	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	**83 Bi**	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

13 Мышьяк, сурьма, висмут

13.1. Введение

Три элемента — мышьяк, сурьма и висмут — завершают 15-ю группу периодической системы. Эти элементы были среди первых, полученных в свободном виде, и стали известны задолго до выделения в виде простых веществ азота (1772 г.) или фосфора (1669 г.). Свойства сульфида мышьяка и родственных ему соединений были известны врачам и профессиональным отравителям начиная с V века до н.э., хотя в настоящее время его не рекомендуют использовать ни тем, ни другим. Выделение мышьяка в виде простого вещества иногда приписывают Альберту Магнусу (1193–1280 гг.), который нагревал аурипигмент (As_2S_3) с мылом. В английском названии элемента *arsenic* отразилось его древнее происхождение [латинск. *arsenicum* от греческ. αρσενικον (*arsenicon*), само слово пришло из персидского *az-zarnikh*, желтый аурипигмент (*zar* — золото)]. Соединения сурьмы также были известны древним народам, в библейские времена черный сульфид сурьмы (минерал стибнит) женщины использовали в качестве косметического средства для чернения и украшения бровей. В Халдее (область на юге Вавилонии) за 4000 лет до н.э. предметами роскоши были вазы из литой сурьмы, в Египте (2500–2200 гг. до н.э.) использовались медные предметы, покрытые сурьмой. Плиний (~50 г. н.э.) дал элементу название *stibium*; в сочинениях, приписываемых Джабиру (~800 г. н.э.), сурьма упоминается как *antimonium*. До конца XVIII в. (Лавуазье) оба названия использовались как для простого вещества сурьмы, так и для ее сульфида. Историю элемента, как и историю мышьяка, трудно изложить достоверно, поскольку описания алхимиков намеренно запутаны и нередко ошибочны, хотя малоизвестный монах бенедиктинского ордена (Василий Валентин), возможно, получил сурьму в 1492 г. (примерно во времена Колумба). Н. Лемери опубликовал свой знаменитый «Трактат о сурьме» в 1707 г. Висмут как простое вещество (металл) был известен по крайней мере с 1480 г., хотя в его ранней истории (в средние века) трудно разобраться, поскольку его часто путали со свинцом, оловом и даже серебром. В печатных машинах Гутенберга (с 1440 г.) использовались шрифты, которые вырезали из латуни либо отливали из свинца, олова или меди, но около 1450 г. стал использоваться секретный метод отливания шрифтов из сплавов висмута; эта область применения металла до сих пор имеет значение. Название элемента происходит от немецкого *Wismut* (возможно, белый металл или луговой прииск), а в XVI в. (около 1530 г.) было латинизировано немецким ученым Г. Бауэром (Агриколой) — *bisemutum*. Несмотря на трудности при определении точных дат открытий, сделанных алхимиками, горняками и обработчиками металлов (более того, неизвестно, были ли эти открытия сделаны на самом деле), ясно, что As, Sb и Bi стали известны в чистом виде в XIII–XIV вв.; следовательно, одновременно с Zn и Co и раньше всех других элементов за исключением семи металлов и двух неметаллов, известных с древнейших времен (Au, Ag, Cu, Fe, Hg, Pb, Sn; C и S) [1].

Мышьяк и сурьма относятся к металлоидам, или полуметаллам, а висмут — типичный представитель постпереходных металлов подобно олову и свинцу.

13.2. Элементы

13.2.1. Распространенность, нахождение в природе и получение

Ни один из трех элементов не содержится в значительном количестве в земной коре, хотя они входят в состав нескольких минералов в качестве основных компонентов. Как видно из табл. 13.1, мышьяк находится приблизительно в середине перечня элементов в порядке уменьшения распространенности; он попадает в группу элементов с содержанием порядка $2 \cdot 10^{-4}$%. Содержание сурьмы составляет лишь одну десятую от содержания мышьяка, а висмута — еще в двадцать раз меньше, что сравнимо с содержанием более распространенных из платиновых металлов и золота. Как и все постпереходные металлы, As, Sb и Bi относятся к халькофилам, т.е. они чаще встречаются в виде соединений с халькогенами (S, Se и Te), а не в виде оксидов и силикатов.

Минералы мышьяка широко распределены по всему миру, были обнаружены и небольшие количества простого вещества. К наиболее известным минералам относятся сульфиды реальгар (As_4S_4) и аурипигмент (As_2S_3), а также оксид арсенолит (As_2O_3). Арсениды железа, кобальта, никеля и смешанные сульфиды с этими металлами образуют другой ряд минералов, например: лёллингит ($FeAs_2$), саффлорит (CoAs), никелин (NiAs), раммельсбергит ($NiAs_2$), арсенопирит (FeAsS), кобальтин (CoAsS), энаргит (Cu_3AsS_4), герсдорфит (NiAsS) и глаукодот [(Co,Fe)AsS]. Мышьяк в виде простого вещества в промышленном масштабе получают плавлением $FeAs_2$ или FeAsS при 650–700 °C в отсутствие воздуха с конденсацией сублимируемого мышьяка: $FeAsS \rightarrow FeS + As(г) \rightarrow As(тв)$. Оставшийся в сульфиде мышьяк можно выделить в виде оксида, оседающего в газоотводных трубах при обжиге сульфида железа на воздухе. Полученный оксид мышьяка либо непосредственно используется как химический реагент, либо восстанавливается древесным углем при 700–800 °C до As. В больших количествах оксид мышьяка извлекают из колошниковой пыли при плавке медных и свинцовых концентратов, и вследствие огромных масштабов производства (с. 350; т. 2, 498), этот способ представляет собой наиболее важный промышленный источник мышьяка. Количественные данные по производству и главные области применения мышьяка и его соединений обсуждаются в дополнении 13.1.

Стибнит (Sb_2S_3) — наиболее важная руда сурьмы, она встречается в больших количествах в Китае, Южной Африке, Мексике, Боливии и Чили. К другим сульфидным рудам относятся ульманит (NiSbS), ливингстонит ($HgSb_4S_8$), тетраэдрит (Cu_3SbS_3), вольфсбергит ($CuSbS_2$) и джемсонит ($FePb_4Sb_6S_{14}$). Действительно, комплексные руды, содержащие свинец, медь, серебро и ртуть, служат важными промышленными источниками сурьмы. Известны также и небольшие количества оксидных минералов, образующихся в результате выветривания, например валентинит (Sb_2O_3), сервантит (Sb_2O_4) и стибиконит ($Sb_2O_4 \cdot H_2O$). Изредка появляются сообщения об обнаружении самородной сурьмы. Промышленные руды содержат от 5 до 60% сурьмы, причем методы извлечения зависят от уровня содержания. Из сульфидных руд с низким содержанием сурьмы (5–25%) выделяют при нагревании на воздухе летучий оксид, причем вначале легко отделяется оксид мышьяка, благодаря его большей летучести. Оксид суримы может быть восстановлен в отражательной печи древесным углем в присутствии карбонатов или сульфатов щелочных металлов в качестве флюса. Руды с промежуточным содержанием сурьмы (25–40%) плавят в шахтной печи и оксид извлекают из газоотводных труб. Руды, содержащие 40–60% сурьмы плавятся при 550–600 °C в восстановительной атмосфере с образованием Sb_2S_3, который затем обрабатывают железным ломом для удаления серы: $Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Sb + 3FeS$. Некоторые комплексные сульфидные руды подвергают выщелачиванию, а затем применяют процесс электровыделения, например электролиз щелочного ра-

Таблица 13.1. Содержание элементов в земной коре

Элемент	Sn	Eu	Be	**As**	Ta	Ge	In	**Sb**	Cd	Pd	Pt	**Bi**	Os	Au
Содержание, 10^{-4}% (т.е. г на 1 т)	2,1	2,1	2,0	**1,8**	1,7	1,5	0,24	**0,2**	0,16	0,015	0,01	**0,008**	0,005	0,004
Место, занимаемое элементом, в порядке уменьшения распространенности	48=	48=	50	**51**	52	53	61	**62**	63	67	68	**69**	70	71

Дополнение 13.1. Производство и применение мышьяка, сурьмы и висмута [2]

До конца 1980-х гг. основным поставщиком «белого мышьяка» (т.е. As_2O_3) были США, но сейчас снабжение Америки мышьяком полностью зависит от импорта. Мировое производство мышьяка в течение многих лет составляет около 52 000 т в год. Главные поставщики — Франция (10 000 т), Швеция (10 000 т), Россия (8000 т) и Чили (7000 т).

Мышьяк в виде простого вещества используется в основном в сплавах со свинцом и в меньшей степени с медью. Добавление небольшого количества мышьяка улучшает свойства сплава Pb/Sb для аккумуляторных батарей (см. ниже); содержание мышьяка до 0,75% улучшает прочность и литейные качества типографских сплавов; 0,5–2,0% мышьяка повышают сферичность свинцовых боеприпасов. Припой для автомобильных кузовов состоит из 92% свинца, 5,0% сурьмы, 2,5% олова и 0,5% мышьяка. Интерметаллические соединения с алюминием, галлием и индием служат III–V-полупроводниками (с. 242), из них GaAs и InAs особенно ценны для светодиодов, туннельных диодов, источников ИК-излучения, лазерных окон и датчиков Холла (с. 244).

Использование соединений мышьяка в качестве гербицидов и для борьбы с сельскохозяйственными вредителями в настоящее время значительно ограничено по соображениям сохранения окружающей среды, хотя мышьяковая кислота $AsO(OH)_3$ до сих пор применяется для консервации древесины. Оксид мышьяка часто используют для обесцвечивания стекла.

Мировой объем производства сурьмы и ее соединений (в пересчете на Sb) мог составить 116 000 т в 1988 г., и примерно такое же количество вторичной (переработанной) сурьмы могло быть получено плавкой. Однако фактическое производство сурьмы было несколько меньше. При изготовлении свинцовых аккумуляторных батарей применяется сплав, содержащий 2,5–3% сурьмы и следовые количества мышьяка для уменьшения саморазряда, а также для предотвращения газообразования и отравления отрицательного электрода. Другие наиболее значимые области применения сурьмы в США на 1975 г. (тонны в пересчете на Sb) перечислены в таблице.

Применение	Сплав для аккумуляторов	Подшипники	Боеприпасы	Припои	Типографские сплавы	Листовой металл, трубы	Прочие металлы	Неметаллическая продукция
Сурьма (тонны)	4143	365	216	121	68	55	144	6657
%	35,2	3,5	1,8	1,0	0,6	0,5	1,2	56,5

Как и мышьяк, сурьму полупроводниковой чистоты получают химическим восстановлением высокоочищенных соединений. AlSb, GaSb и InSb применяются в производстве инфракрасных приборов, диодов и датчиков Холла. ZnSb обладает хорошими термоэлектрическими свойствами. Применение различных соединений сурьмы будет указано при обсуждении этих соединений.

Мировое годовое производство висмута и его соединений в течение многих лет сохраняется на уровне 4000 т (в пересчете на Bi), примерно в таком же количестве получают вторичный (рафинированный) висмут. Основные страны-производители — Китай, Япония, Перу, Боливия, Мексика, Канада, США и Австралия, которая обеспечивает бо́льшую часть мировых поставок. Потребление металла и его соединений подвержено колебаниям. Например, в США за период с 1973 по 1975 гг. использование металла снизилось в два раза. Висмут главным образом используется в фармацевтике, для изготовления легкоплавких сплавов (включая типографские сплавы, с. 511) и в качестве металлургических добавок.

Несмотря на то что о производственных отравлениях висмутом до сих пор не сообщалось, следует предотвращать попадание его соединений внутрь и вдыхание производственной пыли.

створа тиоантимоната натрия Na_3SbS_4. Сурьму также выделяют из пыли, оседающей на печных газоотводных трубах при плавлении свинца. Неочищенная сурьма содержит свинец, мышьяк, серу, железо и медь. Последние две примеси можно отделить обработкой стибнитом или нагреванием с древесным углем и сульфатом натрия, который используется в качестве флюса. Мышьяк и сера удаляются действием окислительного флюса — смеси $NaNO_3$ и NaOH (или Na_2CO_3). Свинец отделить трудно, но в этом нет необходимости, если сурьма предназначается для использования в свинцовых сплавах (см. ниже). Электролитическое рафинирование позволяет получить сурьму 99,9%-ной чистоты (и выше), а оставшиеся примеси можно удалить (до миллионных долей) зонной плавкой. Масштабы производства и различные области применения сурьмы и ее соединений рассматриваются в дополнении 13.1.

Висмут встречается в природе в основном в виде бисмита (α-Bi_2O_3), висмутина (Bi_2S_3) и бисмутита [$(BiO)_2CO_3$], очень редко встречается самородный висмут в составе свинцовых, серебряных или кобальтовых руд. Основной промышленный источник висмута — заводы по производству свинца/цинка и меди, где висмут является побочным продуктом; способ его выделения определяется природой основного продукта [2]. Сульфидные руды подвергают обжигу, получающийся оксид восстанавливают железом или древесным углем. Благо-

даря низкой температуре плавления, малой растворимости в железе и довольно высокой устойчивости к окислению, висмут можно расплавить и отливать (как и свинец) в железных или стальных емкостях. Подобно сурьме металл слишком хрупок для прокатки, волочения или прессования при комнатной температуре, но выше 225 °С висмут хорошо поддается обработке.

13.2.2. Атомные и физические свойства

Мышьяк и висмут (подобно фосфору) имеют только по одному стабильному изотопу, которые и составляют 100% содержания этих элементов в природе. Соответственно (с. 25) их атомные массы известны с большой точностью (табл. 13.2). Сурьма, как и азот, в природе представлена двумя стабильными изотопами, однако, в отличие от азота, у которого один изотоп существенно преобладает над другим, оба изотопа сурьмы находятся в примерно равных количествах (^{121}Sb — 57,21%, ^{123}Sb — 42,79%), и соответственно атомный вес определен менее точно. Заслуживает внимания тот факт, что самым тяжелым стабильным изотопом в периодической таблице является ^{209}Bi. Все нуклиды (атомные ядра) с бóльшими массами, чем у $^{209}_{83}Bi$, радиоактивны.

Электронная конфигурация всех элементов 15-й группы в основном состоянии — ns^2np^3 с тремя неспаренными электронами на трех *p*-орбиталях, что обусловливает большую часть химических свойств элементов этой группы. Однако монотонные закономерности иногда нарушаются (или вообще отсутствуют), во-первых, из-за отсутствия низких по энергии незаполненных *d*-орбиталей у атома азота, что отличает его от более тяжелых представителей группы, и во-вторых, из-за компенсирующего влияния нижних заполненных *d*- и *f*-орбиталей у мышьяка сурьмы и висмута. Нарушения монотонных зависимостей становятся очевидны, если графически представить энергии ионизации (табл. 13.2) как функции порядкового номера элемента. Таблица 13.2 также содержит приближенные данные об общепринятых ковалентных радиусах одинарных связей для координационного числа 3, хотя приведенные значения варьируются в различных сводных таблицах на ±0,004 нм и могут использоваться лишь как грубое приближение. Эффективные ионные радиусы для КЧ 6 для степеней окисления +3 и +5 взяты из сводных таблиц Р. Шеннона [3], однако это вовсе не означает присутствие катионов M^{3+} и M^{5+} во многих соединениях данных элементов.

Мышьяк, сурьма и висмут существуют в нескольких аллотропны формах [4, 5], хотя они не столь разнообразны, как у фосфора (с. 451). Мышьяк кристаллизуется в трех модификациях, из которых обычная серая «металлическая» ромбоэдрическая α-форма наиболее устойчива при комнатной температуре. Она состоит из складчатых сеток из ковалентно связанных атомов мышьяка; сетки образуют слои, расположенные перпендикулярно гексагональной оси *c* (см. рис. 13.1). Внутри слоя каждый атом As имеет три ближайших соседа на расстояниях 0,2517 нм, валентный угол As–As–As равен 96,7°; каждый атом также имеет три более отдаленных соседа в соседних слоях на расстояниях 0,312 нм. α-Формы сурьмы и висмута изоструктурны α-мышьяку, геометрические параметры приведены в табл. 13.3. Видно, что различие между межатомными расстояниями в слое и между слоями постепенно уменьшается, несмотря на то что валентные углы почти не меняются.

Таблица 13.2. Атомные свойства элементов 15-й группы

Свойство		N	P	As	Sb	Bi
Атомный номер		7	15	33	51	83
Атомная масса (на 1997 г.)		14,00674(7)	30,973762(4)	74,92160(2)	121,760(1)	208,98038(2)
Электронная конфигурация		$[He]2s^22p^3$	$[Ne]3s^23p^3$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Энергии ионизации, МДж · моль$^{-1}$	(I)	1,402	1,012	0,947	0,834	0,703
	(II)	2,856	1,903	1,798	1,595	1,610
	(III)	4,577	2,910	2,736	2,443	2,466
Сумма (I + II + III), МДж · моль$^{-1}$		8,835	5,825	5,481	4,872	4,779
Сумма (IV + V), МДж · моль$^{-1}$		16,920	11,220	10,880	9,636	9,776
Электроотрицательность χ		3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
$r_{ков}$ (M^{III} одинарная связь), нм		0,070	0,110	0,120	0,140	0,150
$r_{ион}$	(КЧ 6) (M^{III}), нм	(0,016)	0,044	0,058	0,076	0,103
	(КЧ 6) (M^{V}), нм	(0,013)	0,038	0,046	0,060	0,076

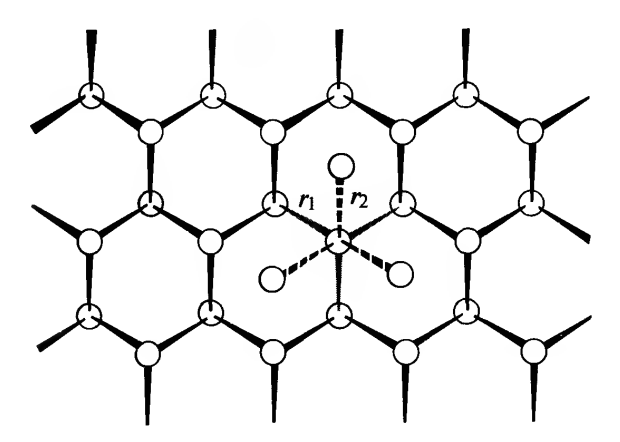


Рис. 13.1. Складчатые слои в структуре As; каждый атом As пирамидально координирован тремя соседями на расстоянии r_1 (0,252 нм). Расположение атомов As в следующем слое (r_2 = 0,312 нм) показано прерывистыми линиями

Таблица 13. 3. Сравнение черного P с α-ромбоэдрическими формами As, Sb и Bi

	r_1, нм	r_2, нм	r_2/r_1	∠ M–M–M
Черный P	0,2231 (средн.)	0,3324 (средн.)	1,490	два 96,3° (один 102,1°)
α-As	0,2517	0,3120	1,240	96,7°
α-Sb	0,2908	0,3355	1,153	96,6°
α-Bi	0,3072	0,3529	1,149	95,5°

Как известно, в газообразном состоянии мышьяк существует в виде тетраэдрических молекул As_4 (межатомное расстояние 0,2435 нм); при сублимации мышьяка получается желтая кубическая форма, которая, вероятно, также содержит фрагменты As_4, хотя структура этой модификации пока не установлена вследствие разложения кристаллов под действием рентгеновских лучей. Минерал арсеноламприт представляет собой другую полиморфную форму — ε-мышьяк, возможно, изоструктурную «металлическому» ромбическому фосфору.

Сурьма имеет еще пять аллотропных форм помимо α-формы, которая обсуждалась выше. Желтая форма неустойчива при температурах выше –90 °C, охлаждением газообразной сурьмы может быть получена черная форма, а взрывчатая форма (возможно, с примесями) получается электролитическим путем. Две остальные формы образуются при высоком давлении: форма I имеет примитивную кубическую кристаллическую решетку (a_0 = 0,2966 нм), она получается при давлении в 50 кбар (5 ГПа, $5 \cdot 10^9$ Н · м$^{-2}$) из α-формы: происходит увеличение ромбоэдрического угла от 57,1° до 60,0° одновременно с небольшим смещением атомных позиций, так что каждый атом становится окруженным шестью соседними атомами на одинаковых расстояниях. Дальнейшее увеличение давления до 90 кбар приводит к форме II, которая представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку с КЧ 12 и межатомным расстоянием 0,328 нм.

Для висмута описаны несколько полиморфных модификаций, но их структуры точно не установлены, за исключением α-висмута (см. выше) и ζ-висмута, который образуется при давлении 90 кбар и обладает объемно-центрированной кубической кристаллической решеткой с восемью ближайшими атомами на расстоянии 0,3291 нм.

Физические свойства α-ромбоэдрических форм мышьяка, сурьмы и висмута приведены в табл. 13.4. Данные для азота (N_2) и фосфора (P_4) приведены для сравнения. Кристаллический мышьяк довольно летуч, давление паров над твердым веществом достигает 1 атм при температуре 615 °C, что на ~200 °C ниже его температуры плавления (816 °C при давлении в 38,6 атм, или 3,91 МПа). Сурьма и висмут значительно менее летучи и имеют существенно более низкие температуры плавления, чем мышьяк, поэтому оба элемента демонстрируют большие диапазоны температур существования вещества в жидком состоянии при атмосферном давлении.

Таблица 13.4. Некоторые физические свойства простых веществ элементов 15-й группы

Свойство	N_2	P_4	α-As	α-Sb	α-Bi
Т. пл., °C	−210,0	44,1	816 (38,6 атм)	630,7	271,4
Т. кип., °C	−195,8	280,5	615 (возг.)	1753	1564
Плотность (25 °C), г · см$^{-3}$	0,879 (−210 °C)	1,823	5,778 [а]	6,684	9,808
Твердость (по шкале Мооса)	–	–	3,5	3–3,5	2,5
Удельное электрическое сопротивление (20 °C), мкОм · см	–	–	33,3	41,7	120
Коэффициент сжатия при замораживании, %	–	–	10	0,8	−3,32

[а] Желтый As_4 имеет d_{25} = 1,97 г · см$^{-3}$; ср. с различием в плотности ромбоэдрического черного P (3,56 г · см$^{-3}$) и белого P_4 (1,823 г · см$^{-3}$) (с. 449, 452).

Мышьяк образует хрупкие кристаллы серо-стального цвета, внешне похожие на металл. Однако кристаллы не обладают ковкостью и характеризуются относительно высоким удельным электрическим сопротивлением (33,3 мкОм · см); на этом основании и с учетом амфотерности и промежуточной химической природы между металлами и неметаллами мышьяк классифицируют как металлоид, а не истинный металл. Сурьма также очень хрупкая и образует синевато-белые слоистые блестящие кристаллы с большим удельным электрическим сопротивлением (41,7 мкОм · см). Для сравнения: удельные электрические сопротивления хорошо проводящих металлов — Ag (1,59), Cu (1,72), Al (2,82 мкОм · см), плохо проводящих металлов — Sn (11,5) и Pb (22 мкОм · см). Висмут имеет еще большее удельное сопротивление (120 мкОм · см), что даже превосходит сопротивление такого специального сплава, как нихром (100 мкОм · см). Висмут представляет собой хрупкий белый кристаллический металл с розоватым оттенком. Он наиболее диамагнитный из всех металлов (магнитная восприимчивость $17{,}0 \cdot 10^{-9}$ $м^3 \cdot кг^{-1}$; для перевода из системы СИ в СГС значение необходимо умножить на $10^3/4\pi$, т.е. $1{,}35 \cdot 10^{-6}$ $см^3 \cdot г^{-1}$). Висмут имеет самую высокую постоянную Холла по сравнению с остальными металлами и нетипичен тем, что расширяется при затвердевании из расплава, чем похож на галлий и германий.

13.2.3. Химические свойства

Мышьяк устойчив в сухом воздухе, но во влажном воздухе поверхность окисляется с образованием тусклого золотисто-бронзового налета, который переходит в черное покрытие при дальнейшем воздействии влажной атмосферы. При нагревании на воздухе мышьяк возгоняется и окисляется до As_4O_6; этот оксид ядовит, имеет запах чеснока. При температуре выше 250–300 °С реакция сопровождается фосфоресценцией (ср. с P_4, с. 444). При сжигании в кислороде мышьяк ярко горит с образованием оксидов As_4O_6 и As_4O_{10}. Металлы взаимодействуют с мышьяком с образованием арсенидов (с. 518). В атмосфере фтора мышьяк сгорает с образованием AsF_5 (с. 524), взаимодействие с другими галогенами приводит к AsX_3 (с. 522). Мышьяк неохотно реагирует с водой, растворами щелочей, неокисляющими кислотами, но взаимодействие с разбавленной азотной кислотой приводит к образованию мышьяковистой кислоты (H_3AsO_3). Действие горячей концентрированной азотной кислоты приводит к мышьяковой кислоте (H_3AsO_4), а при взаимодействии с горячей концентрированной серной кислотой образуется As_4O_6. Взаимодействие мышьяка с расплавом гидроксида натрия приводит к выделению водорода:

$$As + 3NaOH \longrightarrow Na_3AsO_3 + {}^3/_2H_2$$

Важное свойство, которым мышьяк обладает наряду с соседними элементами, непосредственно следующими за переходными элементами третьего периода (т.е. Ge, As, Se и Br), и которое отличает его от соседей по группе (фосфора и сурьмы), — это трудность окисления до соответствующей номеру группы степени окисления +5. Следовательно, As_4O_{10} и H_3AsO_4 — окислители, а арсенаты используются как окислители в титримерии (с. 537).

Электронная конфигурация мышьяка в основном состоянии ns^2np^3 (как и для всех элементов 15-й группы) характеризуется наличием трех неспаренных электронов. При присоединении к атому одного электрона сродство к электрону значительно, но присоединение большего числа электронов затруднено из-за сильного кулоновского отталкивания, поэтому образование As^{3-} — сильно эндотермический процесс. В соответствии с этим не существует ионных соединений мышьяка, содержащих трехзарядные анионы. Соединения типа Na_3As представляют собой интерметаллические соединения или сплавы. Несмотря на металлоидный характер простого вещества, по энергии ионизации и электроотрицательности мышьяк сходен с фосфором (табл. 13.2) и легко образует прочные ковалентные связи с большинством неметаллов. Так, AsX_3 (X = H, галоген, R, Ar и т.д.) — это молекулы с ковалентными связями, подобные PX_3, а четвертичные арсины широко используются в качестве лигандов для переходных металлов класса *b* (мягких кислот Льюиса) (т. 2, с. 251) [6]. По структуре As_4O_6 и As_4O_{10} подобны фосфорным аналогам. Сульфиды также представляют собой ковалентные гетероциклические молекулы, хотя по стехиометрии и строению отличаются от сульфидов фосфора.

Сурьма во многом напоминает мышьяк, но менее реакционноспособна. Она устойчива к воздействию воздуха и влаги при комнатной температуре. При нагревании в контролируемых условиях она окисляется с образованием Sb_2O_3, Sb_2O_4 или Sb_2O_5. Сурьма энергично взаимодействует с хлором и более спокойно с бромом и иодом, давая

SbX_3; при нагревании также взаимодействует с серой. Молекулярный водород непосредственно не вступает во взаимодействие с сурьмой (с. 519), а SbH_3 очень ядовит и термически чрезвычайно неустойчив. Разбавленные кислоты не действуют на сурьму, концентрированные кислоты-окислители взаимодействуют легко, например концентрированная азотная кислота приводит к образованию гидратированного Sb_2O_5. При взаимодействии с царской водкой получается раствор $SbCl_5$. Реакция с горячей серной кислотой приводит к образованию соли $Sb_2(SO_4)_3$.

При переходе к висмуту продолжается закономерное усиление электроположительных свойств; Bi_2O_3 — основной оксид в отличие от амфотерных оксидов сурьмы и мышьяка и кислотных оксидов фосфора и азота. Возрастает также склонность к образованию солей оксокислот в реакции металла или его оксида с кислотой, например $Bi_2(SO_4)_3$ и $Bi(NO_3)_3$. Прямое взаимодействие висмута с кислородом, серой и галогенами при повышенных температурах приводит к образованию соответственно Bi_2O_3, Bi_2S_3 и BiX_3. Однако увеличение размера атома металла приводит к постепенному уменьшению прочности ковалентной связи в ряду $P > As > Sb > Bi$. Это особенно ярко проявляется в неустойчивости BiH_3 и многих висмуторганических соединений (с. 556).

Большинство закономерностей качественно можно понять, исходя из общих атомных свойств, перечисленных в табл. 13.2, хотя количественные соотношения из них вывести нельзя. Соединения со степенью окисления висмута +5 менее устойчивы, чем соответствующие соединения сурьмы (см. с. 217); не только сумма 4-ой и 5-ой энергий ионизации для висмута больше, чем для сурьмы (9,78 против 9,63 МДж · $моль^{-1}$), но и энергии перехода одного из ns^2-электронов на вакантную nd-орбиталь также больше для висмута (и для мышьяка), чем для сурьмы. Обсуждение окислительно-восстановительных свойств (с. 537) и роли d-орбиталей (с. 213) также важно. Висмут проявляет поразительное сходство с лантаном в кристаллической структуре оксохлорида MOCl и в изоморфизме сульфатов и двойных нитратов. Причина, несомненно, в близости радиусов катионов: Bi^{3+} — 0,103 нм, La^{3+} — 0,1032 нм.

Для элементов данной подгруппы известны все координационные числа от 1 до 10 (и 12), хотя 3, 4, 5 и 6 встречаются наиболее часто. Примерами соединений с КЧ 1 служат $RC{\equiv}As$ [7] ($R = 2,4,6\text{-}Bu^t_3C_6H_2$; ср. с $RC{\equiv}P$, с. 504) и тетраэдрические анионы $SiAs_4^{8-}$ и $GeAs_4^{8-}$ (изоэлектронные SiO_4^{4-} и GeO_4^{4-}), которые встречаются в блестящих темных металлических фазах Цинтля Ba_4MAs_4 [8]. Координационное число 2 (с уголковой координацией) наиболее присуще гетероциклическим органическим соединениям (с. 550) и кластерным анионам типа As_7^{3-}, Sb_7^{3-}, As_{11}^{3-} и их производным (с. 547). Редкий пример линейного комплекса с КЧ = 2 — недавно изученный комплекс димарганца $[(\eta^5\text{-}C_5H_4Me)(CO)_2Mn{=}As{=}Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_4Me)]^+$, выделенный в виде темно-коричневой соли с трифлат-анионом $CF_3SO_3^-$. Валентный угол Mn–As–Mn равен 176,3°, расстояние As–Mn — 0,215 нм [9]. Примеров пирамидальной конфигурации As, Sb и Bi с КЧ 3 очень много, а плоская конфигурация встречаются крайне редко. Примерами служат соединения типа $[PhAs(Cr(CO)_5)_2]$ и $[PhSb(Mn(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2)_2]$ (с. 555). Позже будут приведены примеры координации с КЧ 4 (тетраэдрическая, уплощенная тетраэдрическая и «качели»), с КЧ 5 (тригонально-бипирамидальная, квадратно-пирамидальная) и с КЧ 6 (октаэдрическая, 3 + 3 и пентагонально-пирамидальная).

Бóльшие координационные числа менее характерны и в основном известны только для висмута: КЧ 7 найдено в комплексе с тетрадентатным краун-эфиром $[BiCl_3(12\text{-краун-}4)]$ [10] и комплексе висмута с новым гептадентатным анионным лигандом «saltren» (H_3L), т.е. $N(CH_2CH_2N{=}CHC_6H_4OH)_3$ [11]. Первый пример КЧ 8 был обнаружен в бесцветном аддукте (2 : 1) $[2BiCl_3 \cdot (18\text{-краун-}6)]$, структура которого, по данным рентгеноструктурного анализа, включает необычный восьмикоординационный катион висмута $[BiCl_2(18\text{-краун-}6)]_2^+$ $[Bi_2Cl_8]^{2-}$ [10]. В дискретном комплексе $[Bi(\text{–}O\text{–}C(Bu^t){=}C\text{–}N{=}C\text{–}C(Bu^t){=}O{\rightarrow})_3]$ у атома Bi КЧ 9, координационный полиэдр — слегка скрученная трехшапочная тригональная призма [12]. Еще бóльшие координационные числа у атомов мышьяка и сурьмы, внедренных в родиевые карбонильные кластерные анионы. Например, атом As окружен двухшапочной квадратной антипризмой из десяти атомов Rh в $[Rh_{10}As(CO)_{22}]^{3-}$ [13], а атом Sb окружен икосаэдром из 12 атомов Rh в $[Rh_{12}Sb(CO)_{27}]^{3-}$ [14]. В обоих случаях анионы служат первыми примерами комплексов, в которых мышьяк или сурьма выступают в роли 5-электронных доноров (ср. с фосфором как 5-электронным донором в $[Rh_9P(CO)_{21}]^{3-}$). Во всех этих кластерах число валентных электронов точно соответствует правилам Уэйда для *клозо*-структур (с. 158, 170).

13.3. Соединения мышьяка, сурьмы и висмута [15]

13.3.1. Интерметаллические соединения и сплавы [16, 17]

Большинство металлов образуют арсениды, антимониды и висмутиды; многие из этих соединений вызывают интерес благодаря своим необычным структурам или ценным физическим свойствам. Как и в случае боридов (с. 145), карбидов (с. 280), силицидов (с. 316), нитридов (с. 391) и фосфидов (с. 457), классификация затруднена из-за разнообразия стехиометрий, сложности структур и промежуточной природы связи. Соединения обычно получают прямым взаимодействием простых веществ, взятых в требуемом соотношении; типичны следующие составы: M_9As, M_5As, M_4As, M_3As, M_5As_2, M_2As, M_5As_3, M_3As_2, M_4As_3, M_5As_4, MAs, M_3As_4, M_2As_3, MAs_2 и M_3As_7. Сурьма и висмут образуют похожие ряды. Многие из этих интерметаллических соединений существуют в некоторой области составов, и нестехиометричность весьма обычна.

Электроположительные щелочные металлы 1-й группы образуют соединения состава M_3E (E = As, Sb, Bi), металлы 2-й и 12-й групп образуют соединения типа M_3E_2. Формально их можно записать $M_3^+E^{3-}$ и $M_3^{2+}E_2^{3-}$, но они даже менее ионные, чем Li_3N (с. 82), и имеют много металлических свойств. Более того, обнаружены другие стехиометрические соотношения (например, LiBi, KBi_2, $CaBi_3$), которые не укладываются в рамки ионной модели, и, наоборот, соединения состава M_3E образуют многие металлы, которым не свойственна валентность, равная 1, например Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Mn. Очевидно, наличие сильного дополнительного взаимодействия между разными атомами, на которое указывают высокие температуры плавления многих соединений; например, Na_3Bi плавится при температуре 840 °С, в то время как температура плавления натрия 98 °С, а висмута — 271 °С. Многие соединения M_3E имеют гексагональную структуру Na_3As (анти-LaF_3), в которой равное число атомов натрия и мышьяка образуют гексагональную сетку, как в нитриде бора, а остальные атомы натрия расположены слоями с обеих сторон этой сетки. Каждый атом As окружен пятью атомами Na, которые находятся в вершинах тригональной бипирамиды (три на расстоянии 0,294 нм, два — на 0,299 нм), шесть других атомов Na расположены на расстояниях 0,330 нм и образуют тригональную призму (т.е. всего 11 атомов Na). В структуре присутствуют атомы Na двух типов, оба характеризуются высокими КЧ и смешанным координационным окружением из атомов As и Na; все расстояния Na–Na (0,328–0,330 нм) меньше, чем в металлическом натрии (0,3716 нм). Соединения обладают либо металлической проводимостью, либо относятся к полупроводникам. Еще более компактной металлической кубической структурой обладают β-Li_3Bi, β-Li_3Sb и M_3E (M = Rb, Cs, E = Sb, Bi).

Некоторые системы щелочной металл–элемент 15-й группы приводят к соединениям состава ME. Из них LiBi и NaBi имеют структуры типичных сплавов и становятся сверхпроводниками при температурах ниже 2,47 К и 2,22 К соответственно. Другие, например LiAs, NaSb и KSb, содержат параллельные бесконечные спирали из атомов As или Sb, поэтому их формулы можно записать как $M_n^+(E_n)^{n-}$, где $(E_n)^{n-}$ — спирали, изоэлектронные с ковалентными цепями из атомов Se и Te (т. 2, с. 104). Однако их металлический блеск и электропроводность свидетельствуют о по крайней мере частичном металлическом связывании. Внутри спиральной цепочки расстояния As–As составляют 0,246 нм (в самом мышьяке — 0,252 нм), Sb–Sb — 0,285 нм (в самой сурьме — 0,291 нм).

Соединения со Sc, Y, лантанидами и актинидами делятся на три типа. Соединения состава ME обладают 6-координационной структурой NaCl, тогда как M_3E_4 (и иногда M_4E_3) кристаллизуются в объемно-центрированной структуре фосфида тория (Th_3P_4) с 8-координированным атомом металла. Структура соединений ME_2 подобна $ThAs_2$, в которой каждый атом Th окружен девятью атомами As. Большинство этих соединений обладают металлическими свойствами, соединения урана относятся к магнитно-упорядоченным. Подробное описание структур и свойств нескольких сотен соединений этих элементов с переходными металлами выходит за рамки данной книги, но три особенно важных структурных типа следует упомянуть из-за их широкой распространенности и взаимосвязи с другими структурными типами, а именно $CoAs_3$, NiAs и структуры, родственные FeS_2 (марказит, пирит, лёллингит и т.д.).

$CoAs_3$ встречается в природе в виде минерала скуттерудита, это диамагнитный полупроводник с кубической структурой, похожей на ReO_3 (т. 2, с. 379), но с систематическим искажением, которое приводит к образованию плоских цилов As_4. Такой же структурный мотив обнаружен в MP_3 (M = Co, Ni, Rh, Pd), MAs_3 (M = Co, Rh, Ir) и MSb_3 (M = Co, Rh, Ir). Элементарная ячейка (рис. 13.2) содержит 8 атомов Co и 24 атома As (т.е. $6As_4$): из

направлений сдвигов различных наборов атомов следует, что две из восьми исходных ячеек ReO_3 не содержат групп As_4. Каждый атом As имеет почти правильное тетраэдрическое окружение из двух атомов Co и двух атомов As. Каждый атом Co имеет слегка искаженное октаэдрическое окружение из шести атомов As. Плоские группы As_4 не являются квадратами, стороны прямоугольника равны 0,246 и 0,257 нм (ср. с 0,244 нм в тетраэдрической молекуле As_4). Искажение структуры ReO_3 (в которой каждый атом As был бы окружен восьмью эквидистантными соседними атомами на расстоянии около 0,330 нм) позволяет атомам мышьяка сблизиться с образованием групп из четырех атомов, хотя это и не происходит настолько, чтобы образовать шесть эквидистантных связей As–As, как в тетраэдрической молекуле As_4. Расстояния в прямоугольнике P_4 в изоструктурых фосфидах составляет 0,223 и 0,231 нм (ср. с 0,225 нм в тетраэдрической молекуле P_4).

Структура NiAs — один из наиболее распространенных структурных типов для соединений состава MX; по числу соединений этот тип уступает лишь структурному типу NaCl. Структурный тип NiAs характерен для соединений переходных металлов с мышьяком, сурьмой и висмутом, халькогенами (т. 2, с. 100) и изредка оловом. Примерами таких соединений с элементами 15-й группы служат Ti(As, Sb), V(P, Sb), CrSb, Mn(As, Sb, Bi), FeSb, Co(As, Sb), Ni(As, Sb, Bi), RhBi, Ir(Sb, Bi), PdSb, Pt(Sb, Bi). Структура данного типа показана на рис. 13.3,*а*: каждый атом Ni окружен восьмью атомами — шестью атомами As и двумя атомами Ni (которые компланарны четырем атомам As); атомы As образуют плотнейшую гексагональную упаковку, пустоты которой заполнены атомами Ni таким образом, что каждый атом As окружен тригональной призмой из шести атомов Ni. Другая важная особенность этой структуры — сближение атомов никеля в цепочки вдоль вертикальной оси *с*. Элементарная ячейка (рис. 13.3,*б*) содержит Ni_2As_2; если центральный слой атомов никеля не учитывать, то получится структура CdI_2 (рис. 13.3,*в*). Такая структурная взаимосвязь объясняет широкие интервалы составов, часто наблюдаемые в соединениях с подобной структурой, так как частичное заполнение промежуточного слоя приводит к соединениям с общей формулой $M_{1+x}X_2$ ($0 < x < 1$). С халькогенами данный интервал иногда расширяется от ME до ME_2, но для As, Sb и Bi он никогда не достигает ME_2, и интерметаллические соединения этого состава имеют структуру марказита или пирита FeS_2 (т. 2, с. 36), либо сжатую структуру марказита (лёлленгита) $FeAs_2$. Все три структурных типа содержат группы E_2. Примеры:

тип марказита:	$NiAs_2$, $NiSb_2$
тип пирита:	$PdAs_2$, $PdSb_2$, $PtAs_2$, $PtSb_2$, $PtBi_2$, $AuSb_2$
тип лёлленгита:	$CrSb_2$, FeP_2, $FeAs_2$, $FeSb_2$, RuP_2, $RuAs_2$, $RuSb_2$, OsP_2, $OsAs_2$, $OsSb_2$
тройные соединения:	CoAsS (т.е. «пирит» $Co_2As_2S_2$), NiSbS {т.е. «пирит» Ni(Sb–S)}, NiAsS (т.е. пирит со случайным распределением As и S по позициям S)

Соединения мышьяка, сурьмы и висмута с металлами 13-й группы (Al, Ga, In, Tl) представляют важный класс III–V-полупроводников, структура, свойства и применение которых подробно обсуждались на с. 242–245. Элементы 14-й группы также легко вступают во взаимодействие с мышьяком, сурьмой и висмутом, образуя соединения типа GeAs (т. пл. 737 °C), $GeAs_2$ (т. пл. 732 °C), SnAs (структурный тип NaCl, сверхпроводник ниже 3,5 K), Sn_4As_3 (дефектная структура NaCl, сверхпроводник ниже 1,2 K). Различные технологические применения сплавов мышьяка, сурьмы и висмута со свинцом и оловом были рассмотрены на с. 349 и 350 (дополнение 10.1 и 10.2).

13.3.2. Гидриды мышьяка, сурьмы и висмута

AsH_3, SbH_3 и BiH_3 чрезвычайно ядовиты, термически неустойчивы, представляют собой бесцветные газы, их физические свойства, а также для сравнения свойства аммиака (с. 394) и фосфина (с. 460) приведены в табл. 13.5. Очевидно отсутствие водородных связей между молекулами; сродство к протону (основность) очень низкая, а склонность к образованию ониевых ионов MH_4^+ (аналогичных NH_4^+) для данных соединений невелика. Однако недавно были выделены термически неустойчивые соли $[AsH_4]^+[SbF_6]^-$ (разлагается при –40 °C), $[AsH_4]^+[AsF_6]^-$ (разлагается при –75 °C), $[SbH_4]^+[SbF_6]^-$ (разлагается при –70 °C); это бесцветные кристаллы, чувствительные к действию воздуха и влаги, полученные протонированием гидридов MH_3 подходящими сверхкислотами HF/MF_5 (M = As, Sb) [18]. Постепенное увеличение плотностей жидкостей вблизи точек кипения ожидаемо, как и увеличение расстояния M–H. Имеется также небольшое уменьшение угла H–M–H с увеличением молекулярной массы, хотя различие

Рис. 13.2. Кубическая структура скуттерудита ($CoAs_3$): *а* — родство со структурой ReO_3; *б* — элементарная ячейка (показано, что квадратные группы из атомов As располагаются только в 6 из 8 октантов кубической элементарной ячейки, полное координационное окружение атома Co (КЧ 6) показано только для атома в центре ячейки); *в* — фрагмент элементарной ячейки, показывающий, что октаэдры $\{CoAs_6\}$ связаны вершинами с образованием квадратов As_4

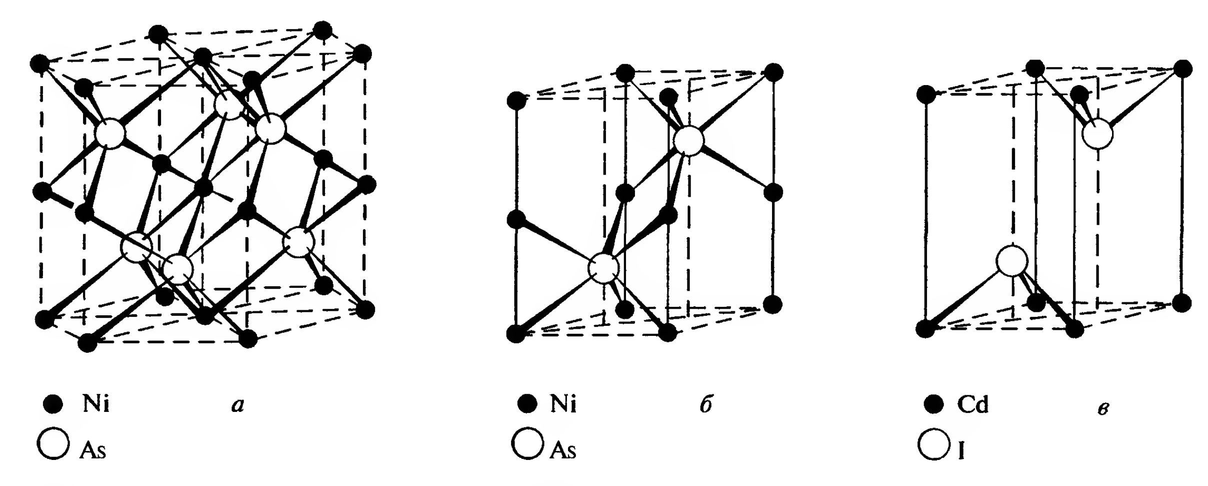


Рис. 13.3. Структура арсенида никеля: *а* — три элементарные ячейки; *б* — одна элементарная ячейка (Ni_2As_2); *в* — элементарная ячейка слоистой структуры CdI_2 (для сравнения, см. текст)

Таблица 13.5. Сравнение физических свойств AsH_3, SbH_3 и BiH_3 со свойствами NH_3 и PH_3

Свойство	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Т. пл., °С	−77,8	−133,5	−116,3	−88	–
Т. кип., °С	−34,5	−87,5	−62,4	−18,4	+16,8 (экстрапол.)
Плотность, г · см$^{-3}$ (темпер., °С)	0,683 (−34)	0,746 (−90)	1,640 (−64)	2,204 (−18)	–
$\Delta H°_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	−46,1	−9,6(?)	66,4	145,1	277,8
Расстояние (М–Н), нм	0,1017	0,1419	0,1519	0,1707	–
Угол Н–М–Н, градусы	107,8	93,6	91,8	91,3	–

между AsH_3 и SbH_3 сопоставимо с экспериментальной ошибкой. Быстрое снижение термической устойчивости находит отражение в стандартных энтальпиях образования $\Delta H°_{обр}$; AsH_3 разлагается на элементы при нагревании до 250–300 °С, SbH_3 постепенно разлагается при комнатной температуре, а BiH_3 не может существовать при температурах выше –45 °С.

Арсин AsH_3 получается в результате восстановления многих мышьяксодержащих соединений водородом в момент выделения, а его разложение на нагретой стеклянной поверхности с образованием металлического зеркала служит основой качественной реакции Марша на мышьяк. Восстановление $AsCl_3$ при низкой температуре действием $LiAlH_4$ в диэтиловом эфире приводит к образованию арсина с хорошим выходом. Арсин также можно получить гидролизом различных арсенидов электроположительных металлов (Na, Mg, Zn, и т.д.) растворами разбавленных кислот. Подобным образом получают и стибин, например:

$$Zn_3Sb_2 + 6H_3O^+ \xrightarrow[\text{выход 14\%}]{\text{HCl(aq)}} 2SbH_3 + 3Zn^{2+} + 6H_2O$$

$$SbO_3^{3-} + 3Zn + 9H_3O^+ \longrightarrow SbH_3 + 3Zn^{2+} + 12H_2O$$

$$SbCl_3 \text{ (в NaCl(aq))} + NaBH_4 \longrightarrow SbH_3 \text{ (высокий выход)}$$

Как AsH_3, так и SbH_3 легко окисляются до триоксида и воды; подобные реакции идут с серой и селеном. AsH_3 и SbH_3 при нагревании с металлами образуют арсениды и антимониды; эта реакция находит применение в полупроводниковой технологии; например, высокоочищенный стибин используется как газообразная легирующая добавка n-типа для кремния (с. 313).

Висмутин BH_3 чрезвычайно неустойчив; впервые он был обнаружен в следовых количествах Ф. Пинетом, который использовал радиохимическую методику с применением $^{212}Bi_2Mg_3$. Эти эксперименты, проведенные в 1918 г., — один из первых примеров применения экспериментов с радиохимическими метками в химии. Последующие работы по восстановлению $BiCl_3$ с помощью BH_4^- оказались неудачными, получить макроскопические количества газа не удалось. Лучший способ получения (1961 г.) — диспропорционирование $MeBiH_2$ при –45 °С в течение нескольких часов, в реакции можно использовать и Me_2BiH:

$$Me_{3-n}BiH_n \xrightarrow{-45\,°C} \frac{n}{3} BiH_3 + \frac{3-n}{3} BiMe_3$$

Изредка появляются сообщения о синтезе низших гидридов типа As_2H_4, однако это очень нестойкие частицы и об их свойствах мало что известно (см. с. 543, ср. с N_2H_4, с. 400; P_2H_4, с. 461). Недавние расчеты *ab initio* с полной оптимизацией (включая релятивистские поправки на ядерный потенциал) привели к заключению, что частицы с двойной связью типа HM=MH (M = P, As, Sb и Bi) должны существовать в виде плоских молекул в *транс*-конфигурации (симметрия C_{2v}) [19]. Хорошее согласие с экспериментальными межатомными расстояниями в изученных органических дифосфенах (с. 506) и диарсенах дает дополнительное подтверждение рассчитанным расстояниям –Sb=Sb– (0,2608 нм) и –Bi=Bi– (0,2719 нм), которые на 9% короче расстояний для одинарных связей (сравните с –P=P– 0,2005 нм, –As=As– 0,2227 нм). Рассчитанные валентные углы Н–М–М в H_2M_2 (M = P, As, Sb, Bi) составляют 96,2°, 94,4°, 93,0° и 91,8° соответственно.

13.3.3. Галогениды и их производные

Многочисленные галогениды As, Sb и Bi значительно различаются по физическим свойствам, структуре, типу связывания и химической активности. Разделение на ионные, координационные и ковалентные (молекулярные) структуры в галогенидах и их комплексах часто зависит от чисто случайных факторов и нередко скорее мешает, чем

помогает распознать основные структурные принципы и природу связывания. Следует также отметить чередование устойчивости соединений со степенью окисления элемента +5. Удобно разделить обсуждение на пять частей, рассматривая по очереди тригалогениды MX_3, пентагалогениды MX_5, другие галогениды, галогенидные комплексы M^{III} и M^V и оксогалогениды.

Тригалогениды MX_3

Все 12 соединений хорошо известны и доступны в готовом виде; их физические свойства представлены в табл. 13.6. Сравнение с соответствующими данными для NX_3 (с. 410) и PX_3 (с. 463) также поучительно. Изменения температур плавления и кипения, а также плотности далеки от монотонных и отражают различие структур и типов связей. Так, AsF_3, $AsCl_3$, $AsBr_3$, $SbCl_3$ и $SbBr_3$ — легколетучие молекулярные вещества, тогда как AsI_3, SbF_3 и BiX_3 демонстрируют протяженную систему взаимодействий в твердом состоянии. Изменения энтальпий образования из простых веществ носит более последовательный характер: –925 кДж · моль$^{-1}$ для MF_3, ~–350 кДж · моль$^{-1}$ для MCl_3, ~–245 кДж · моль$^{-1}$ для MBr_3 и ~–100 кДж · моль$^{-1}$ для MI_3. В пределах средних значений, однако, AsF_3 значительно более экзотермичен, чем SbF_3 и BiF_3, тогда как для хлоридов верно обратное; наблюдается также монотонное увеличение устойчивости в ряду As < Sb < Bi для бромидов и для иодидов этих элементов.

Все трифториды легко получаются действием HF на оксид M_2O_3 (прямое фторирование M или M_2O_3 фтором дает MF_5, с. 524). Из-за того что AsF_3 легко гидролизуется, реакция лучше протекает в неводных условиях при использовании H_2SO_4/CaF_2 или HSO_3F/CaF_2, но для получения других фторидов можно использовать водный HF. Трихлориды, трибромиды и трииодиды As и Sb синтезируют прямой реакцией X_2 с M или M_2O_3, тогда как менее легко гидролизуемые BiX_3 можно получить обработкой Bi_2O_3 водными HX. Возможны разные варианты этих реакций; например, $AsCl_3$ можно получить хлорированием As_2O_3 хлором, концентрированной HCl или H_2SO_4/MCl.

Молекулы всех тригалогенидов As пирамидальные с углом X–As–X в газовой фазе в пределах 96–100°. Эта структура сохраняется в твердом состоянии: у AsI_3 упаковка такова, что каждый атом As окружен октаэдром из шести атомов I с тремя короткими и тремя длинными расстояниями As–I (0,256 и 0,350 нм; их соотношение 1,37, среднее значение 0,303 нм). Атомы I образуют правильную гексагональную плотнейшую упаковку. Подобную слоистую структуру имеют SbI_3 и BiI_3, но атомы металла постепенно приближаются к центру октаэдра I_6:

3 связи Sb–I с длиной 0,287 нм и 3 с длиной 0,332 нм; их соотношение 1,16, среднее значение 0,310 нм

все 6 связей Bi–I 0,310 нм; «соотношение» 1,00

Таблица 13.6. Некоторые физические свойства тригалогенидов мышьяка, сурьмы и висмута

Соединение	Цвет и агрегатное состояние при 25 °C	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d, г · см$^{-3}$ (темпер., °C)	$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$
AsF_3	Бесцветная жидкость	−6,0	62,8	2,666 (0°)	−965,5
$AsCl_3$	Бесцветная жидкость	−16,2	130,2	2,205 (0°)	−305,0
$AsBr_3$	Светло-желтые кристаллы	+31,2	221	3,66 (15°)	−197,0
AsI_3	Красные кристаллы	140,4	~400	4,39 (15°)	−58,2
SbF_3	Бесцветные кристаллы	290	~345	4,38 (25°)	−915,5
$SbCl_3$	Белые расплывающиеся кристаллы	73,4	223	3,14 (20°)	−382,2
$SbBr_3$	Белые расплывающиеся кристаллы	96,0	288	4,15 (25°)	−259,4
SbI_3	Красные кристаллы	170,5	401	4,92 (22°)	−100,4
BiF_3	Серо-белый порошок	649 [a]	900	~5,3	−900
$BiCl_3$	Белые расплывающиеся кристаллы	233,5	441	4,75	−379
$BiBr_3$	Золотистые расплывающиеся кристаллы	219	462	5,72	−276
BiI_3	Зелено-черные кристаллы	408,6	~542 (экстрапол.)	5,64	−150

[a] BiF_3 называют иногда «неплавким» или имеющим различные температуры плавления в пределах 725–770 °C, но такие вещества, вероятно, загрязнены оксофторидом BiOF (с. 533).

Иногда этот факт интерпретируют как переход от ковалентного, молекулярного AsI_3 через промежуточный SbI_3 к ионному BiI_3, однако это явное преувеличение. Мышьяк, сурьма и висмут очень близки по электроотрицательности (с. 514), поэтому изменение структуры, скорее всего, отражает способ, которым октаэдрические пустоты в гексагональной плотнейшей упаковке атомов иода заполняются атомами постепенно возрастающего размера. Размер этих пустот примерно постоянен (см. среднее расстояние M–X), но только атом Bi достаточно велик, чтобы заполнить их симметрично.

Дискретные молекулы обнаруживаются в кристаллической структуре высших тригалогенидов Sb, и опять упаковка имеет 3 длинных и 3 коротких межатомных расстояния (табл. 13.7).

Структура BiF_3 совершенно другая: β-BiF_3 имеет «ионную» структуру YF_3 с трехшапочной тригонально-призматической координацией атома Bi девятью атомами F. $BiCl_3$ имеет преимущественно молекулярную структуру (подобно SbX_3), но сами молекулы значительно искажены, а в упаковке пять (а не 3) дополнительных атомов Cl на расстояниях 0,322–0,345 нм, которые завершают двухшапочную тригональную призму. В результате $BiCl_3$ имеет меньшие размеры элементарной ячейки, чем $SbCl_3$, несмотря на более длинную связь Bi–Cl (0,250 нм по ср. с 0,236 нм для Sb–Cl). Координационное число 8 можно объяснить тем, что девятое положение занято стереохимически активной неподеленной парой электронов на Bi^{III}. С этой точки зрения можно понять и наличие трех длинных и трех коротких расстояний M–X в октаэдрически координированных структурах: неподеленная пара ориентирована по направлению к центру наиболее отдаленного треугольника 3X. Однако это предложение трудно обосновать количественно, так как углы X–M–X практически постоянны и лежат в пределах 97 ± 2° (а не 109,5°, как для sp^3-гибридизации), что подразумевает небольшие изменения в гибридизации и неподеленную пару с преимущественным s^2-характером. Эффект менее заметен в SbI_3 и отсутствует в BiI_3 (см. выше), что аналогично уменьшению стерического влияния неподеленной пары в некоторых комплексах тяжелых галогенидов со Sn^{II} (с. 358) и Te^{IV} (т. 2, с. 108–109).

Многие тригалогениды As, Sb и Bi легко гидролизуются, но в отсутствие воды работа с ними не вызывает особых затруднений. AsF_3 и SbF_3 — важные реагенты для превращения хлоридов неметаллов во фториды. В частности, SbF_3 ценен для получения фторорганических соединений (реакция Свартса):

$$CCl_3CCl_3 + SbF_3 \longrightarrow CCl_2FCCl_2F$$

$$SiCl_4 + SbF_3 \longrightarrow SiCl_3F,\ SiCl_2F_2,\ SiClF_3$$

$$CF_3PCl_2 + SbF_3 \longrightarrow CF_3PF_2$$

$$R_3PS + SbF_3 \longrightarrow R_3PF_2$$

Иногда реагенты одновременно выступают как мягкие окислители:

$$3PhPCl_2 + 4SbF_3 \longrightarrow 3PhPF_4 + 2Sb + 2SbCl_3$$

$$3Me_2P(S)P(S)Me_2 + 6SbF_3 \longrightarrow 6Me_2PF_3 + 2Sb + 2Sb_2S_3$$

Хотя AsF_3 более слабый фторирующий агент, чем SbF_3, он более предпочтителен для получения высококипящих фторидов, так как может быть отогнан $AsCl_3$ (т. кип. 130 °C). SbF_3 более предпочтителен для получения низкокипящих фторидов, которые можно легко фракционировать от $SbCl_3$ (т. кип. 223 °C). Возможно также селективное фторирование, например:

$$[PCl_4]^+[PCl_6]^- + 2AsF_3 \longrightarrow [PCl_4]^+[PF_6]^- + 2AsCl_3$$

$AsCl_3$ и $SbCl_3$ используют как безводные растворители для различных реакций [20, 21]. Они легко доступны, имеют подходящие температурные интервалы жидкого состояния (с. 522), довольно удобны в обращении, имеют низкие вязкости η и умеренно высокие диэлектрические проницаемости ε, хорошо растворяют различные вещества (табл. 13.8).

Таблица 13.7. Структурные данные для тригалогенидов сурьмы

	SbF_3	$SbCl_3$	α-$SbBr_3$	β-$SbBr_3$	SbI_3
Sb–X в газовой фазе, нм	?	0,233	0,251	0,251	0,272
Три короткие связи Sb–X в кристаллах, нм	0,192	0,236	0,250	0,249	0,287
Три длинные связи Sb–X в кристаллах, нм	0,261	≥ 0,350	≥ 0,375	≥ 0,360	0,332
Соотношение (длинная/короткая)	1,36	≥ 1,48	≥ 1,50	≥ 1,44	1,16
Угол X–Sb–X в кристаллах, градусы	87	95	96	95	96

Таблица 13.8. Некоторые свойства жидких $AsCl_3$ и $SbCl_3$

	η, сантипуаз	ε	κ, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$
$AsCl_3$ при 20 °C	1,23	12,8	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
$SbCl_3$ при 75 °C	2,58	33,2	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$

Низкая проводимость подразумевает пренебрежимо малую степень самоионизации, которая протекает согласно следующей схеме:

$$2MCl_3 \rightleftharpoons MCl_2^+ + MCl_4^-$$

Несмотря на это, они служат хорошими растворителями для реакций переноса хлорид-иона, а реакции сольвокислота–сольвооснование (т. 2, с. 174) можно изучать кондуктометрически, вольтамперометрически или с использованием цветных индикаторов. Как и следует ожидать из их строения, тригалогениды As и Sb — слабые доноры электронной пары (с. 191), но они проявляют заметные акцепторные свойства, особенно по отношению к галогенид-ионам (с. 527) и аминам.

AsX_3 и SbX_3 реагируют со спиртами (особенно в присутствии оснований) и с алкоксидами натрия с образованием сложных эфиров арсенитов и антимонитов $M(OR)_3$ (ср. с фосфором, с. 479):

$$AsCl_3 + 3PhOH \longrightarrow As(OPh)_3 + 3HCl$$

$$SbCl_3 + 3Bu^tOH + 3NH_3 \longrightarrow Sb(OBu^t)_3 + 3NH_4Cl$$

$$SbCl_3 + 3NaOSiEt_3 \longrightarrow Sb(OSiEt_3)_3 + 3NaCl$$

Галогенид-содержащие сложные эфиры $(RO)_2MX$ и $(RO)MX_2$ могут быть получены подобным образом:

$$AsCl_3 + 2NaOEt \longrightarrow (EtO)_2AsCl + 2NaCl$$

$$AsCl_3 + EtOH \xrightarrow{CO_2} (EtO)AsCl_2 + HCl$$

$$As(OPr)_3 + MeCOCl \longrightarrow (PrO)_2AsCl + MeCO_2Pr$$

Аминопроизводные синтезируют стандартными реакциями со вторичными аминами, амидами лития или трансаминированием:

$$AsCl_3 + 6Me_2NH \longrightarrow As(NMe_2)_3 + 3[Me_2NH_2]Cl$$

$$SbCl_3 + 3LiNMe_2 \longrightarrow Sb(NMe_2)_3 + 3LiCl$$

$$As(NMe_2)_3 + 3Bu_2NH \longrightarrow As(NBu_2)_3 + 3Me_2NH$$

Как и в случае фосфора (с. 495), химия производных этих и родственных им соединений обширна и разнообразна [15,16].

Пентагалогениды MX_5

До недавнего времени были известны только пентафториды и $SbCl_5$, но чрезвычайно труднодоступный $AsCl_5$ был наконец получен в 1976 г. путем ультрафиолетового облучения $AsCl_3$ в жидком Cl_2 при −105 °C [22]. Некоторые свойства пяти пентагалогенидов приведены в табл. 13.9.

Пентафториды получают прямой реакцией F_2 с простыми веществами (As, Bi) или оксидами (As_2O_3, Sb_2O_3). $AsCl_5$, как отмечено выше, очень неустойчив и разлагается на $AsCl_3$ и Cl_2 при температуре около −50 °C. $SbCl_5$ более устойчив и образуется при действии Cl_2 на $SbCl_3$. Ни пентабромиды, ни пентаиодиды пока неизвестны; возможно, M^V — сильные окислители для этих более тяжелых галогенов (ср. с TlI_3, с. 228). Относительная неустойчивость $AsCl_5$ по сравнению с PCl_5 и $SbCl_5$ — еще один пример нестабильности высшего валентного состояния элементов *p*-блока, следующих за первым рядом (3*d*) переходных элементов (с. 516). Это можно понять, учитывая неполное экранирование ядра, которое приводит к «сжатию» слева направо вдоль *d*-блока и, как следствие, понижению энергии 4*s*-орбитали в As и $AsCl_3$; в результате возбуждение одного из $4s^2$-электронов для образования $AsCl_5$ становится более сложным. Нет доказательств того, что прочность связи As–Cl в $AsCl_5$ чрезмерно мала. Тот факт, что $BiCl_5$ не существует, указывает на его меньшую устойчивость по сравнению с $SbCl_5$, причина, вероятно, в аналогичном «сжатии» вдоль *f*-блока в ряду лантанидов (т. 2, с. 551).

Данные колебательной спектроскопии показывают, что в газообразном AsF_5, твердом $AsCl_5$ и жидком $SbCl_5$ присутствуют тригонально-бипирамидальные молекулы, подобные PF_5 (D_{3h}); для AsF_5 это подтверждено низкотемпературным рентгено-

Таблица 13.9. Некоторые свойства известных пентагалогенидов

Свойство	AsF_5	SbF_5	BiF_5	$AsCl_5$	$SbCl_5$
Т. пл., °C	−79,8	8,3	154,4	~−50 (разлаг.)	4
Т. кип., °C	−52,8	141	230	–	140 (разлаг.)
Плотность (темпер., °C), $г \cdot см^{-3}$	2,33 (−53°)	3,11 (25°)	5,40 (25°)	–	2,35 (21°)

структурным анализом, который также выявил, что аксиальные расстояния As–F (0,1719 нм) немного длиннее, чем экваториальные расстояния As–F (0,1668 нм) [23]. Напротив, SbF_5 — крайне вязкая, сиропообразная жидкость (вязкость приближается к 850 сантипуаз при 20 °C): жидкость содержит полимерные цепи *цис*-связанных октаэдров $\{SbF_6\}$. Низкотемпературная спектроскопия ЯМР ^{19}F указывает на присутствие атомов F трех разных типов (a, b, c) [24]. Как видно из рис. 13.4,*а*, F_a — это мостиковые атомы, находящиеся в *цис*-положении друг к другу в любом октаэдре; атомы F_b также находятся в *цис*-положении друг к другу и дополнительно в *цис*-положении к одному F_a и в *транс*-положении к другому F_a, тогда как F_c находятся в *транс*-позициях друг к другу и в *цис*-позициях к обоим атомам F_a. В кристаллическом состоянии мостиковое *цис*-связывание сохраняется, но структура содержит тетрамерные молекулярные фрагменты (рис. 13.4,*б*), а не полимерные цепи [25]. Существует два различных мостиковых угла Sb–F–Sb: 141° и 170°; концевые расстояния Sb–F_t (среднее 0,182 ± 0,005 нм) значительно меньше, чем мостиковые расстояния Sb–F_μ (среднее 0,203 ± 0,005 нм). Ионную структуру Sb_8F_{30}, т.е. $Sb^V_3Sb^{III}_5F_{30}$ см. на с. 531. Другой структурный мотив у BiF_5; он кристаллизуется в виде длинных белых игл и имеет структуру α-UF_5, в которой бесконечные линейные цепи *транс*-связанных октаэдров $\{BiF_6\}$ уложены параллельно друг другу. Мостиковый угол Bi–F–Bi между соседними октаэдрами в цепи равен 180°.

Пентафториды — черезвычайно сильные фторирующие агенты и окислители, они также проявляют сильную склонность к образованию комплексов с донорами электронной пары. Это последнее свойство следовало ожидать, учитывая склонность SbF_5 к полимеризации, оно рассмотрено более полно на с. 531. (См. также «сверхкислоты» на с. 531.) Некоторые типичные реакции SbF_5 и $SbCl_5$ приведены ниже:

$$ClCH_2PCl_2 + SbF_5 \longrightarrow ClCH_2PF_4$$

$$Me_3As + SbCl_5 \longrightarrow Me_3AsCl_2 + SbCl_3$$

$$R_3P + SbCl_5 \longrightarrow [R_3PCl]^+[SbCl_6]^- \quad (R = Ph,\ Et_2N,\ Cl)$$

$$SbCl_5 \xrightarrow{5NaOR} Sb(OR)_5 \xrightarrow{NaX} Na[Sb(OR)_5X] \quad (X = OR, Cl)$$

Возможно, самое активное соединение в группе — это BiF_5. Он реагирует чрезвычайно бурно с водой с образованием O_3, OF_2 и объемного бурого осадка, который представляет собой, вероятно, гидратированный оксид-фторид висмута(V). При комнатной температуре BiF_5 интенсивно реагирует с иодом и серой; при температуре выше 50 °C он превращает керосин во фторуглероды; при 150 °C он фторирует UF_4 до UF_6; при 180 °C превращает Br_2 в BrF_3 и BrF_5, а Cl_2 в ClF.

Смешанные и низшие галогениды

В отличие от фосфора, который образует большое количество легковыделяемых смешанных галогенидов (как P^{III}, так и P^V), способность образовы-

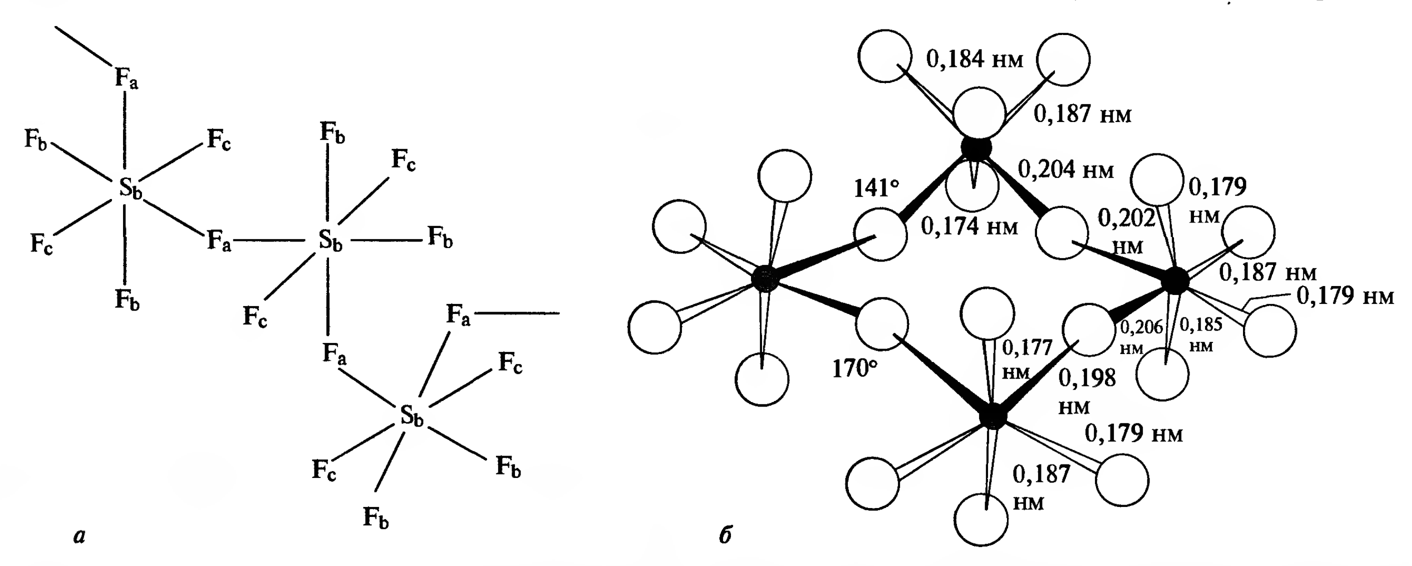


Рис. 13.4. *а* — Схематическое изображение *цис*-мостикового полимерного строения жидкого SbF_5, показано три вида атомов F [24]. *б* — Строение тетрамерной молекулярной частицы в кристаллическом $(SbF_5)_4$, показано *цис*-соединение четырех октаэдров $\{SbF_6\}$ [25]

вать такие соединения у мышьяка, сурьмы и висмута значительно ниже, до сих пор было описано лишь несколько смешанных галогенидов. AsF_3 и $AsCl_3$ представляют собой смесь индивидуальных веществ при температуре ниже 19 °C, но при комнатной температуре ЯМР ^{19}F указывает на частичный обмен галогенами. Однако константы равновесия для образования AsF_2Cl и $AsFCl_2$ достаточно малы. Подобным образом спектры комбинационного рассеяния указывают на присутствие $AsCl_2Br$ и $AsClBr_2$ в смесях исходных тригалогенидов, хотя быстрое обращение препятствует выделению смешанных галогенидов. Считается, что $SbBrI_2$ (т. пл. 88 °C) может быть получен элиминированием EtBr из $EtSbI_2Br_2$.

Смешанные пентагалогениды легче выделить; среди них известны по крайней мере три типа: ионные, тетрамерные и менее стабильные молекулярные тригонально-бипирамидальные мономеры. Так, хлорирование смеси AsF_3 и $AsCl_3$ хлором или фторирование $AsCl_3$ действием ClF_3 (т. 2, с. 177) дает $[AsCl_4]^+[AsF_6]^-$ (т. пл. 130 °C, разлаг.), чья кристаллическая структура недавно была заново определена методом рентгеноструктурного анализа [26]. Подобным образом $AsCl_3 + SbCl_5 + Cl_2 \rightarrow [AsCl_4]^+[SbCl_6]^-$. Все члены ряда мономерных молекул $AsCl_{5-n}F_n$ (n = 1–4) могут быть получены либо термолизом $[AsCl_4]^+[AsF_6]^-$, либо, в случае $AsCl_3F_2$ (D_{3h}), путем гетерогенной реакции $AsCl_2F_3$(г) с $CaCl_2$(тв). Соединения были идентифицированы как тригонально-бипирамидальные молекулы низкотемпературной матричной ИК-спектроскопией и спектроскопией КР [27]. Смешанный бромид-фторид $[AsBr_4]^+[AsF_6]^-$, полученный реакцией $AsBr_3$, Br_2 и AsF_5 при низкой температуре, также был изучен при помощи спектроскопии КР [28].

Фториды-хлориды сурьмы известны с начала XX в., но сложность системы, склонность к образованию смесей соединений и высокая активность до недавнего времени мешали изучению их структуры [29]. В настоящее время выяснено, что фторирование $SbCl_5$ определяется природой фторирующего агента. Например, с AsF_3 он дает $SbCl_4F$ (т. пл. 83 °C), который является *цис*-F-мостиковым тетрамером (рис. 13.4,*б*) с концевыми атомами F, замещенными на атомы Cl. Фторирование $SbCl_5$ действием HF также дает это соединение и дополнительно $SbCl_3F_2$ (т. пл. 68 °C) (*цис*-F-мостиковый тетрамер) и $SbCl_2F_3$ (т. пл. 62 °C), который на самом деле представляет собой $[SbCl_4]^+[Sb_2Cl_2F_9]^-$. Анион с мостиковым атомом фтора, т.е. $[ClF_4Sb–F–SbF_4Cl]^-$, с углом Sb–F–Sb 163°. Еще более полное фторирование возможно при взаимодействии $SbCl_5$ и SbF_5, которое приводит к $[SbCl_4]^+[Sb_2F_{11}]^-$. Напротив, фторирование $(SbCl_4F)_4$ при помощи SbF_5 в жидком SO_2 дает $Sb_4Cl_{13}F_7$ (т. пл. ≈50 °C) — *цис*-F-мостиковый тетрамер $SbCl_3F_2$, в котором у двух атомов Sb атом Cl частично замещен на атом F, т.е. $(Sb_2Cl_{6,5}F_{3,5})_2$; мостиковые углы Sb–F–Sb в интервале 166–168°.

Внимание, которое было уделено смешанным хлорид-фторидам сурьмы(V), объясняется не только интересом к их структурам, но также их значением как промышленных фторирующих агентов (реакция Свартса). Добавление небольшого количества $SbCl_5$ к SbF_5 приводит к резкому снижению вязкости (из-за разрушения связей Sb–F–Sb) и существенному увеличению электропроводности (из-за образования фторидных комплексных ионов). Такие смешанные галогениды часто служат более эффективными фторирующими агентами, чем SbF_3, при условии, что выходы не снижаются за счет окисления; например, $SOCl_2$ дает SOF_2, $POCl_3$ дает $POFCl_2$; а гексахлорбутадиен частично фторируется и окисляется до $CF_3CCl{=}CClCF_3$, который можно окислить далее до CF_3CO_2H:

$$CCl_2{=}CClCCl{=}CCl_2 \xrightarrow{\text{“}SbF_3Cl_2\text{”}} CF_3CCl{=}CClCF_3$$

$$\xrightarrow[KOH]{KMnO_4} 2CF_3CO_2H$$

Использование SbF_5 для приготовления сверхкислот, таких как $(HSO_3F + SF_5 + SO_3)$, описано в следующем разделе (с. 531).

Хорошо изучен только один низший галогенид мышьяка — As_2I_4, который образуется в виде красных кристаллов (т. пл. 137 °C) при взаимодействии стехиометрических количеств простых веществ в запаянной ампуле при 260 °C в присутствии октагидрофенантрена. Соединение легко гидролизуется, окисляется и диспропорционирует в теплом растворе сероуглерода (CS_2), но в инертной атмосфере устойчиво вплоть до 150 °C. При 400 °C протекает количественное диспропорционирование:

$$3As_2I_4 \longrightarrow 4AsI_3 + 2As$$

Sb_2I_4 гораздо менее устойчив, его существование было зафиксировано путем измерения эдс или давления пара для растворов сурьмы в SbI_3 при 230 °C, но это соединение не выделено в чистом виде.

Низшие галогениды висмута совершенно другие. Двухатомные частицы BiX (X = Cl, Br, I) существуют в насыщенных парах над нагретыми смесями $Bi–BiX_3$. Черный кристаллический низший хлорид состава $BiCl_{1,167}$ получается при нагревании сме-

сей Bi–$BiCl_3$ до 325 °C и охлаждении в течение 1–2 недель до 270 °C перед удалением остатка $BiCl_3$ сублимацией или экстракцией бензолом. Соединение — диамагнетик с поразительной структурой, которая включает катионные кластеры висмута и два разных хлоридных комплексных аниона [30]: $[(Bi_9^{5+})_2(BiCl_5^{2-})_4(Bi_2Cl_8^{2-})]$, т.е. $Bi_{24}Cl_{28}$ или Bi_6Cl_7. Кластер Bi_9^{5+} — трехшапочная тригональная призма (с. 549); анион $BiCl_5^{2-}$ представляет собой квадратную пирамиду из атомов Cl вокруг атома Bi, шестая октаэдрическая позиция, вероятно, занята свободной электронной парой; анион $Bi_2Cl_8^{2-}$ содержит две такие пирамиды, *транс*-сочлененные по ребру в основании. Соединение устойчиво в вакууме при температуре ниже 200 °C, но диспропорционирует при более высоких температурах. Оно также диспропорционирует в присутствии лигандов, более прочно координирующихся с $BiCl_3$, и легко гидролизуется до оксохлорида.

Висмут образует интересный ряд субиодидов: Bi_4I_4, $Bi_{14}I_4$ и $Bi_{18}I_4$, которые содержат набор бесконечных одномерных квазимолекулярных лент из атомов Bi $[Bi_mI_4]_\infty$ разной ширины (m=4, 14, 18). В этих структурах два вида атомов Bi: «внутренние» атомы ($Bi_{внутр}$), окруженные только тремя другими атомами Bi на расстояниях 0,300–0,312 нм (ср. с 0,307 нм в металлическом висмуте), и «внешние» ($Bi_{внеш}$), соединенные с различным числом атомов Bi и I в зависимости от m [31]. Bi_4Br_4 имеет похожую структуру. Первое однозначное наблюдение Bi^+ в твердом веществе произошло в 1971 г., когда методом рентгеноструктурного анализа [32] было доказано, что структура комплексного галогенида $Bi_{10}Hf_3Cl_{18}$ состоит из ионов $(Bi^+)(Bi_9^{5+})(HfCl_6^{2-})_3$. Соединение было получено окислением висмута смесью $HfCl_4/BiCl_3$.

Галогенидные комплексы M^{III} и M^V

Тригалогениды As, Sb и Bi — сильные акцепторы галогенид-ионов; были выделены многочисленные комплексы с широким диапазоном составов. Они обычно получаются в результате прямого взаимодействия тригалогенида с подходящим донором галогенид-иона. Однако стехиометрический состав не всегда служит надежным ориентиром для определения структуры из-за возможности олигомеризации, которая зависит от природы элементов M и X, а часто и от природы противоиона [16, 33]. Так, соли тетраалкиламмония с MCl_4^-, MBr_4^- и MI_4^- могут содержать мономерный ион с симметрией C_{2v}, как показано на рис. 13.5,*а* (ср. с изоэлектронным SeF_4, т. 2, с. 122), тогда как в $NaSbF_4$ наблюдается димеризация посредством дополнительных взаимодействий F···Sb (рис. 13.5,*б*) (ср. с $Bi_2Cl_8^{2-}$ в предыдущем разделе). В $KSbF_4$ ассоциация протекает далее, и образуются тетрамерные циклические анионы (рис. 13.5,*в*). И в $NaSbF_4$, и в $KSbF_4$ атомы Sb 5-координированные, но в полимерных цепных анионах солей пиридиния и 2-метилпиридиния $pyHSbCl_4$, $(2\text{-}MeC_5H_4NH)BiBr_4$ и $(2\text{-}MeC_5H_4NH)BiI_4$ координационное число достигает 6. Структура $(SbCl_4)_n^{n-}$ схематично показана на рис. 13.5,*г*, а три различных расстояния Sb–Cl отражают отчасти влияние неподеленнй пары электронов на Sb^{III}. Следует отметить, что самые короткие связи находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу, тогда как промежуточные — в *транс*-положении; самые длинные связи находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу и в *транс*-положении по отношению к самым коротким связям. Соответствующие расстояния в аналогичных соединениях Bi^{III} следующие:

$(BiBr_4)_n^{n-}$:	кратчайшие (две по 0,264 нм); промежуточные (0,283, 0,297 нм); длинные (0,308, 0,327 нм)
$(BiI_4)_n^{n-}$:	кратчайшие (две по 0,289 нм); промежуточные (две по 0,310 нм); длинные (0,331, 0,345 нм).

В комплексах стехиометрического состава MX_5^{2-} могут существовать как дискретные 5-координационные анионы, как в K_2SbF_5 и $(NH_4)_2SbCl_5$ (рис. 13.6,*а*), так и 6-координационные полимерные анионы, как в соли пиперидиния $(C_5H_{10}NH_2)_2BiBr_5$ (рис. 13.6,*б*). В дискретном анионе $SbCl_5^{2-}$ расстояние $Sb\text{–}Cl_{верш}$ (0,236 нм) меньше расстояний $Sb\text{–}Cl_{осн}$ (два по 0,258 и два по 0,269 нм, а атом Sb находится немного ниже плоскости основания (на 0,022 нм). Такая же структура наблюдается в K_2SbCl_5.

Кроме различных комплексных фторидных солей сурьмы(III) M^ISbF_4 и $M^I_2SbF_5$, упомянутых выше, щелочные металлы образуют комплексы состава $M^ISb_2F_7$, $M^ISb_3F_{10}$ и $M^ISb_4F_{13}$, т.е. $[SbF_4^-\cdot(SbF_3)_n]$ (n=1, 2, 3), однако моноядерные комплексы $M^I_3SbF_6$ не обнаружены. Структура $M^ISb_2F_7$ определяется прочностью мостика Sb–F···Sb между двумя субъединицами, а это, в свою очередь, зависит от катиона. Так, в KSb_2F_7 присутствуют искаженные тригонально-бипирамидальные ионы SbF_4^- (рис. 13.7,*а*) и дискретные пирамидальные молекулы SbF_3 (расстояние Sb–F 0,194 нм) с двумя (а не тремя) контактами между молекулами и соседними ионами SbF_4^-; расстояния равны 0,241 и 0,257 нм (ср. с самим SbF_3, с. 523). Напротив,

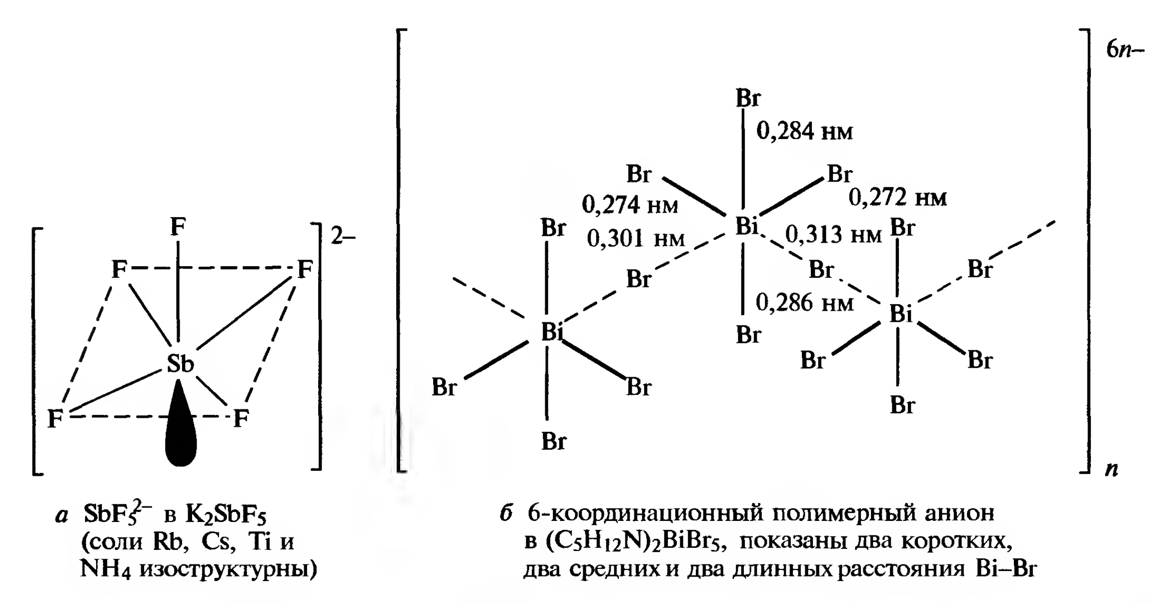
а (C_{2v}) MX_4^-

б $Sb_2F_8^{2-}$ в $NaSbF_4$

в $Sb_4F_{16}^{4-}$ в $KSbF_4$ (Sb—F 0,200—0,230 нм)

г 6-координационный полимерный анион в $pyHSbCl_4$, показаны два коротких, два средних и два длинных расстояния Sb–Cl.

Рис. 13.5. Строение некоторых комплексных галогенидных анионов стехиометрического состава MX_4^-



а SbF_5^{2-} в K_2SbF_5 (соли Rb, Cs, Ti и NH_4 изоструктурны)

б 6-координационный полимерный анион в $(C_5H_{12}N)_2BiBr_5$, показаны два коротких, два средних и два длинных расстояния Bi–Br

Рис. 13.6. Строение некоторых комплексных галогенидных анионов стехиометрического состава MX_5^{2-}

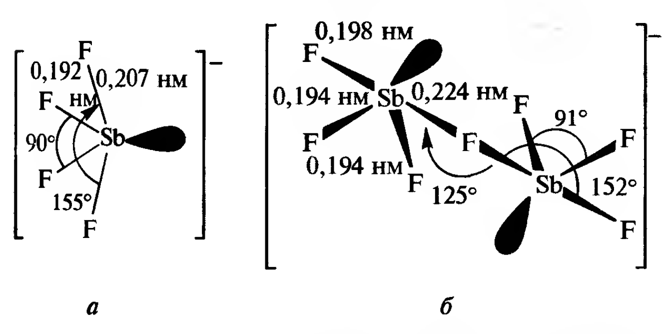


Рис. 13.7. Строение ионов SbF_4^- и $Sb_2F_7^-$ в $KSbF_4(SbF_3)$ и $CsSb_2F_7$ соответственно

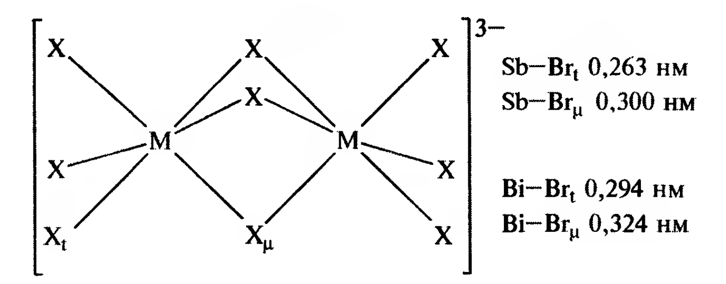


Рис. 13.8. Строение ионов $M_2X_9^{3-}$

$CsSb_2F_7$ содержит четко определенные анионы $Sb_2F_7^-$ (рис. 13.7,*б*), образованные из двух искаженных тригонально-бипирамидальных групп $\{SbF_4\}$ с общим аксиальным атомом F и длинными мостиковыми связями.

Такое же структурное разнообразие характерно и для комплексов элементов этой группы с более тяжелыми галогенидами. Группировки $[MX_6]^{3-}$ присутствуют в нескольких соединениях, они часто имеют структуру правильного октаэдра, как и изоэлектронные ионы $[Te^{IV}X_6]^{2-}$ (т. 2, с. 125), несмотря на формальную 14-электронную конфигурацию центрального атома. Например, черное как смоль соединение $(NH_4)_2SbBr_6$ на самом деле описывается формулой $[(NH_4^+)_4(Sb^{III}Br_6)^{3-}(Sb^VBr_6)^-]$, причем октаэдрические ионы Sb^{III} и Sb^V чередуются. Неискаженная форма октаэдра $SbBr_6^{3-}$ предполагает, что неподеленная пара преимущественно находится на $5s^2$-подуровне, однако в некоторм смысле она все-таки стереохимически активна, так как расстояние Sb–Br в $[Sb^{III}Br_6]^{3-}$ (0,2795 нм) существенно больше, чем в $[Sb^VBr_6]^-$ (0,2564 нм). Такие же пространственные изменения наблюдаются в $(pyH)_6Sb_4Br_{24}$, который представляет собой $[(pyH^+)_6(Sb^{III}Br_6)^{3-}(Sb^VBr_6^-)_3]$. В $(Me_2NH_2)_3BiBr_6$ октаэдр $(Bi^{III}Br_6)^{3-}$ лишь слегка искажен. Координационное число 6 наблюдается также в соединениях $Cs_3Bi_2I_9$ и $[(pyH^+)_5(Sb_2Br_9)^{3-}(Br^-)_2]$, в которых ионы $M_2X_9^{3-}$ состоят из двух октаэдров с общей гранью, как и ион $Tl_2Cl_9^{3-}$ (с. 229) (рис. 13.8). В то же время β-$Cs_3Sb_2Cl_9$ и $Cs_3Bi_2Cl_9$ можно описать как плотнейшие упаковки из ионов Cs^+ и Cl^- с Sb^{III} (или Bi^{III}) в октаэдрических пустотах. В $Cs_3As_2Cl_9$ группы $\{AsCl_6\}$ сильно искажены, так что фактически дискретные молекулы $AsCl_3$ (расстояние As–Cl 0,225 нм) расположены между ионами Cs^+ и Cl^- (расстояние As–Cl^- 0,275 нм).

Неправильная координация Sb с **КЧ** 6 и 7 наблюдается в комплексах $SbCl_3$ с краун-тиоэфирами [34], а с **КЧ** 8 — в комплексе с η^5-эфирным лигандов 15-краун-5 [35]. Краун-эфиры также использовались для стабилизации первых комплексных (9-координационных) трехзарядных катионов Sb^{III} и Bi^{III}, а именно $[Sb(12\text{-краун-}4)_2(MeCN)]^{3+}\cdot[SbCl_6]_3^-$ и $[Bi(12\text{-краун-}4)_2(MeCN)]^{3+}[SbCl_6]_3^-$ [36]. Следует также отметить сложное 9- и 10-координационное окружение Bi^{III} в новых ареновых комплексах $BiCl_3$ с 1,3,5-$Me_3C_6H_3$ (т.е. с мезитиленом) и C_6Me_6 составов 1 : 1 и 1 : 2 соответственно. Это соединения $[(\eta^6\text{-mes})_2Bi_2Cl_6]$, в котором каждый атом Bi координирован 6C + 3Cl + (2Cl), и $[(\mu{:}\eta^6,\eta^6\text{-Ar})_2Bi_4Cl_{12}]$, в котором каждый атом Bi координирован 6C + 2Cl + 2Cl + (2Cl), а каждый лиганд C_6Me_6 соединяет мостиком два атома Bi [37]. Плоское 6-членное кольцо $[Bi_3Cl_3]$ присутствует в $[\{Fe(\eta^5\text{-}C_5H_4Me)(CO)_2\}_2BiCl]_3$ [38].

Потрясающее разнообразие дискретных (или иногда полимерных) многоядерных галогенидных комплексов As^{III}, Sb^{III} и Bi^{III} было относительно недавно описано. Детальное обсуждение здесь невозможно; отметим, что структурные мотивы включают сочлененные гранями или ребрами искаженные октаэдрические группы $\{MX_6\}$, образующие кубаноподобные и другие родственные кластеры или их фрагменты. Примерами (см. также предыдущий раздел) являются следующие соединения:

$[As_3Br_{12}]^{3-}$ [39], $[As_6Br_8]^{2-}$ [40], $[As_6I_8]^{2-}$ [41], $[As_8I_{28}]^{4-}$ [39], $[Sb_2Cl_8]^{2-}$ [42], $[Sb_2I_8]^{2-}$ [43], $[Sb_3I_{10}]^-$ [44], $[Sb_3I_{11}]^{2-}$ [45], $[Sb_5I_{18}]^{3-}$ [45, 46], $[Sb_6I_{22}]^{4-}$ [45], $[Sb_8I_{28}]^{4-}$ [46], $[Bi_2I_8L_2]^{2-}$ [47], $[Bi_4I_{14}L_2]^{2-}$ [48], $[Bi_5I_{19}]^{4-}$ [48] и $[Bi_6I_{22}]^{4-}$ [48]

Детали координационной геометрии вокруг As, Sb, и Bi в этих кластерах существенно варьируются и, безусловно, имеют большое значение при описании природы связей в этих соединениях.

Всеобъемлющей количественной теории, объясняющей стереохимическую активность неподеленной пары электронов в комплексных галогенидах трехвалентных As, Sb и Bi, не существует, однако некоторые закономерности выявить можно. Влияние неподеленной пары на стереохимию уменьшается а) с увеличением координационного числа

центрального атома с 4 через 5 до 6, б) с увеличением атомной массы центрального атома (As > Sb > Bi), в) с увеличением атомной массы галогена (F > Cl > Br > I). Относительные энергии различных валентных орбиталей также могут быть важным фактором: орбиталь F(σ) фтора лежит ниже валентных *s*- и *p*-орбиталей Sb (например), тогда как энергии σ-орбиталей Cl, Br, и I лежат между этими двумя уровнями, по крайней мере в свободных атомах. Отсюда следует, что неподеленная пара, вероятно, находится на (стереохимически активной) гибридной sp^x-орбитали металла во фторидных комплексах сурьмы, но для более тяжелых галогенов она находится на стереохимически неактивной a_1-орбитали металла [49].

Галогенидные комплексы As^V, Sb^V и Bi^V также хорошо известны; чрезвычайно сильные акцепторные свойства SbF_5, в частности, уже отмечались (с. 525). Такие комплексы обычно получаются при прямом взаимодействии пентагалогенида с подходящим лигандом. Так, в $KAsF_6$ и $NOAsF_6$ присутствуют октаэдрические группы AsF_6^-; соли SbF_6^- и $SbCl_6^-$ (как и $[Sb(OH)_6]^-$) также хорошо известны. Однако часто существует сильное остаточное взаимодействие между «катионом» и «комплексным анионом», и структуру лучше представлять в виде протяженной трехмерной сетки. Например, аддукт $SbCl_5 \cdot ICl_3$ (т.е. $ISbCl_8$) состоит из искаженных октаэдров $\{SbCl_6\}$ и угловых групп $\{ICl_2\}$, но, как показано на рис. 13.9, существует дополнительное взаимодействие между группами, которое соединяет их в цепи, и структура занимает промежуточное положение между $[ICl_2]^+[SbCl_6]^-$ и $[SbCl_4]^+[ICl_4]^-$. Различные кислородные доноры также образуют комплексы, например $[SbCl_5(OPCl_3)]$ и $[SbF_5(OSO)]$, как показано на рис. 13.10. Для образования фторидных комплексов предпочтительны большие неполяризующие катионы; в результате связывания через фторидные мостики возникают многоядерные комплексные анионы. Например, облучение смеси SbF_5, F_2 и O_2 приводит к образованию белых кристаллов вещества $O_2Sb_2F_{11}$, формула которого может быть записана в виде $O_2^+[Sb_2F_{11}]^-$ [50]; этот комплекс при нагревании до 110 °C при пониженном давлении теряет SbF_5 и дает $O_2^+SbF_6^-$. Двухъядерный анион, вероятно, содержит в своем составе линейный мостик Sb–F–Sb, как в $[BrF_4]^+[Sb_2F_{11}]^-$ (т. 2, с. 186), но в $[XeF]^+[Sb_2F_{11}]^-$ и $[XeF_3]^+[Sb_2F_{11}]^-$

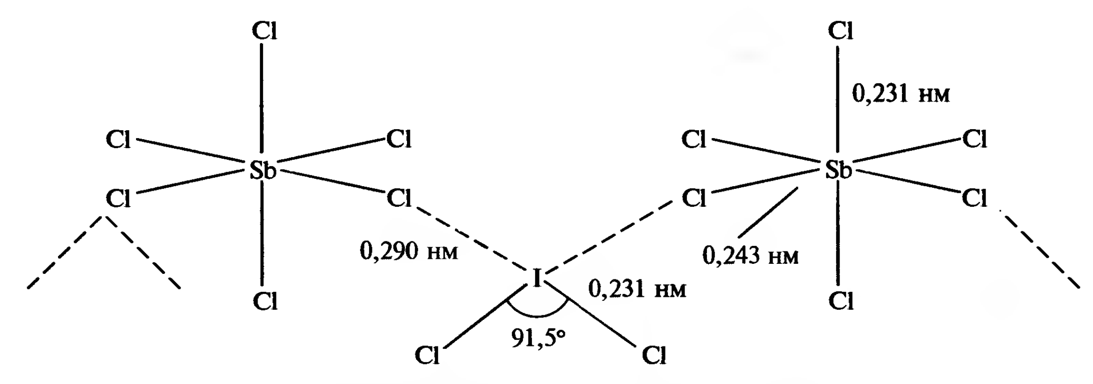


Рис. 13.9. Схематическое изображение структуры $ISbCl_8$ (см. текст)

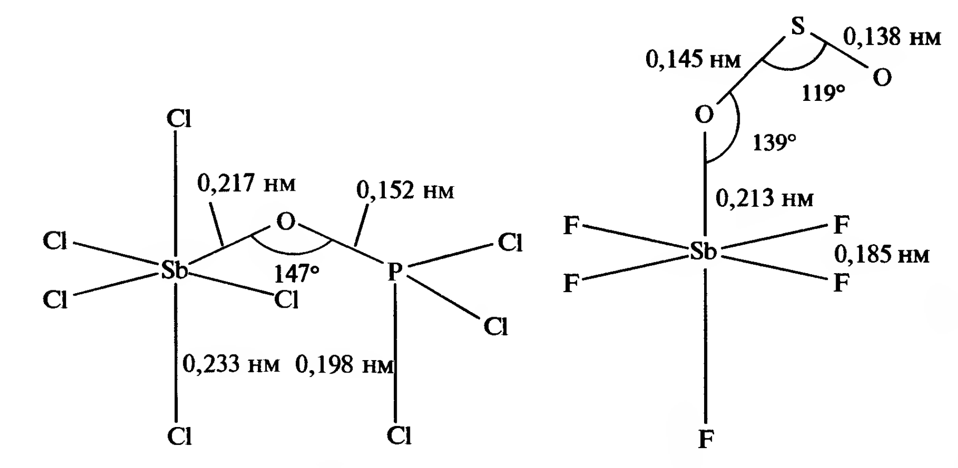


Рис. 13.10. Схематическое изображение псевдооктаэдрического строения $[SbCl_5(OPCl_3)]$ и $[SbF_5(OSO)]$

(т. 2, с. 242) мостиковый угол уменьшается до 150° и 155° соответственно. Еще более расширенная координация наблюдается в 1 : 3-аддукте $PF_5 \cdot 3SbF_5$, формула которого, по данным колебательной спектроскопии, может быть написана в виде $[PF_4]^+[Sb_3F_{16}]^-$ [51]. Такой же анион присутствует в алом парамагнитном комплексе $[Br_2]^+[Sb_3F_{16}]^-$, для которого методом рентгеноструктурного анализа установлена *транс*-мостиковая октаэдрическая структура $[F_5SbFSb(F_4)FSbF_5]^-]$ с мостиковым углом $SbF_\mu Sb$ 148°; расстояния $Sb–F_t$ (0,181–0,184 нм) значительно меньше, чем асимметричные расстояния $Sb–F_\mu$ (0,197 и 0,210 нм) [52]. Это соединение (т. пл. 69 °С) было получено добавлением небольшого количества BrF_5 к смеси Br_2 и SbF_5. Структуру соединения $AsF_3 \cdot SbF_5$ можно представить либо в виде молекулярного аддукта $F_2AsF{\rightarrow}SbF_5$, либо в виде ионного комплекса $[AsF_2]^+[SbF_6]^-$; в обоих вариантах чередующиеся субъединицы As и Sb связаны мостиками фтора в бесконечную сеть [53].

1 : 1-Аддукт $SbF_3 \cdot SbF_5$ имеет псевдоионную структуру $[Sb_2^{III}F_4]^{2+}[Sb^VF_6^-]_2$, однако в катионе $[F_2Sb–F\cdots SbF]^{2+}$ пять Sb–F расстояний различаются (0,185, 0,187, 0,199, 0,201 и 0,215 нм); его можно рассматривать как катион SbF^{2+}, координированный группой SbF_3, или как двухъядерный катион с фторидным мотиком $[F_2Sb–F–SbF]^{2+}$, или даже как часть бесконечного трехмерного полимера $[(SbF_4)_4]_n$, если учитывать более длинные контакты $Sb^{III}–F$ [54]. Были получены и некоторые другие «аддукты», приводящие к бинарным фторидам Sb_3F_{11}, Sb_4F_{14}, Sb_7F_{29}, Sb_8F_{30} и $Sb_{11}F_{43}$. Фторид Sb_8F_{30} (т.е. $5SbF_3 \cdot 3SbF_5$) необычен тем, что имеет разные структуры в зависимости от метода его получения. Восстановление $SbF_3 \cdot SbF_5$ или самого SbF_5 стехиометрическим количеством PF_3 в растворах AsF_3 приводит к образованию кристаллов α-Sb_8F_{30}, состоящих из трехмерного полимерного катиона $[Sb_5F_{12}^{3+}]_\infty$ и анионов $[SbF_6]^-$. Полимерный катион можно представить в виде совокупности сильно взаимодействующих субъединиц $\{Sb_2F_5\}^+$, $\{SbF_3\}$ и $\{Sb_2F_3\}^{3+}$; существует также значительное катион-анионное взаимодействие [55]. В то же время менее очевидный препаративный путь окислительного бромирования MeSCN действием Br_2 и SbF_5 в жидком SO_2 приводит к кристаллам β-Sb_8F_{30}, структуру которых, согласно данным рентгеноструктурного анализа, лучше описывать формулой $[Sb_2F_5]^+[Sb_3F_7]^{2+}[SbF_6]_3^-$ [56]. Соединение $Sb_{11}F_{43}$ (т.е. $6SbF_3 \cdot 5SbF_5$) было получено в виде белого тугоплавкого твердого вещества прямым фторированием сурьмы; оно содержит полимерный цепочечный катион $[Sb_6F_{13}^{5+}]_\infty$ и анионы $[SbF_6]^-$ [57].

На высокой способности SbF_5 к принятию электронной пары (кислотность по Льюису) основано получение особенно сильных доноров протонов (кислот Брёнстеда, с. 53). Так, кислотность безводного HF существенно повышается в присутствии SbF_5:

$$2HF + SbF_5 \rightleftharpoons [H_2F]^+[SbF_6]^-$$

Рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллические соединения, выделенные из таких растворов в интервале температур от –20° до –30 °С являются солями фторония $[H_3F_2]^+[Sb_2F_{11}]^-$ и $[H_2F]^+[Sb_2F_{11}]^-$ [58].

Еще более сильная кислота («магическая кислота») получается при взаимодействии SbF_5 с атомом кислорода во фторсульфоновой кислоте HSO_3F (т.е. HF/SO_3):

$$SbF_5 + HSO_3F \rightleftharpoons HOS(=O)(=O)(F){\rightarrow}SbF_5$$

$$\xrightleftharpoons{HSO_3F} [HOS(=O)(F)OH]^+ + [O{=}S(=O)(F){=}O{\rightarrow}SbF_5]^-$$

Такие кислоты и основанные на олеумах кислоты $H_2SO_4 \cdot nSO_3$ относятся к чрезвычайно сильным донорам протонов, их кислотность в 10^{12} раз превышает кислотность H_2SO_4; им дали общее название «сверхкислоты» [59–63]. Они интенсивно изучались, особенно из-за их способности протонировать практически все органические соединения. Они играли важнейшую роль при получении и изучении стабильных долгоживущих карбокатионов:

$$RH + HSO_3F/SbF_5 \longrightarrow R^+ + [FSO_3 \cdot SbF_5]^- + H_2$$

Творческое использование этих и подобных реакций Дж. Ола и его группой [60–62, 64, 65] имело огромное влияние на понимание органических каталитических процессов и их применение в промышленности, что и было признано присуждением ему в 1994 г. Нобелевской премии по химии [66].

Оксогалогениды

Стабильные молекулярные нитрозилгалогениды NOX (с. 413) и фосфорилгалогениды POX_3 (с. 469) имеют мало аналогов в химии As, Sb и

Bi. Сообщалось, что AsOF образуется в результате реакции As_4O_6 с AsF_3 в запаянной трубке при температуре 320 °С, однако вещество не было подробно изучено. $AsOF_3$ известен только в виде полимера. Как и в случае $AsCl_5$, который не удавалось синтезировать в течение более 140 лет после первой попытки Либиха получить его в 1834 г., так и $AsOCl_3$ сумели получить лишь в 1976 г. озонированием $AsCl_3$ в $CFCl_3/CH_2Cl_2$ при –78 °С; это белое мономерное кристаллическое вещество, одно из немногих, о которых можно сказать, что они содержат «настоящую» двойную связь As=O [67]. $AsOCl_3$ термически более устойчив, чем $AsCl_5$ (с. 524), но он медленно разлагается при –25 °С с образованием $As_2O_3Cl_4$:

$$3AsOCl_3 \xrightarrow[\text{быстро}]{0\,°C} AsCl_3 + Cl_2 + As_2O_3Cl_4$$

Соединение $As_2O_3Cl_4$ полимерное, и оно, следовательно, не изоструктурно $Cl_2P(O)OP(O)Cl_2$.

SbOF и SbOCl могут быть получены в виде полимерных твердых веществ контролируемым гидролизом SbX_3. Некоторые другие оксохлориды можно получить путем варьирования условий, например:

$$SbCl_3 \xrightarrow[\text{колич. } H_2O]{\text{огранич.}} SbOCl \xrightarrow[\text{колич. } H_2O]{\text{дополнит.}} Sb_4O_5Cl_2 \xrightarrow{460\,°C,\ Ar} Sb_8O_{11}Cl_2$$

Был изобретен альтернативный сухой метод получения, который позволяет вырастить большие бесцветные монокристаллы, пригодные для исследования сегнетоэлектрических свойств (с. 59–63) [68]:

$$5Sb_2O_3 + 2SbCl_3 \xrightarrow[\text{вакуум}]{75\,°C} 3Sb_4O_5Cl_2 \text{ (т. пл. 590 °С)}$$

Сообщалось также о получении соединений $Sb_4O_3(OH)_3Cl_2$ и Sb_8OCl_{22}. Сам SbOCl представляет собой полимерные слои состава $[Sb_6O_6Cl_4]^{2+}$ (образованные связыванием атомов Sb через мостики O и Cl), чередующиеся со слоями хлорид-ионов. В дополнение к полимерным соединениям были получены и конечные гетероциклические комплексы. Например, частичный гидролиз полимерного $[pyH]_3[Sb_2^{III}Cl_9]$ в этаноле приводит к образованию $[pyH^+]_2[Sb_2^{III}OCl_6]^{2-}$, анион которого содержит две псевдооктаэдрические субъединицы {:$SbOCl_4$} с общей гранью {μ_3-OCl_2}, причем неподеленные пары находятся в *транс*-положении по отношению к мостиковому атому кислорода (рис. 13.11) [69]. Другой новый полиядерный оксогалогенидный анион сурьмы был обнаружен в темно-синем ферроценовом комплексе $\{[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)]_2[Sb_4Cl_{12}O]\}_2 \cdot 2C_6H_6$, который был получен фотолизом бензольных растворов ферроцена (т. 2, с. 435) и $SbCl_3$ в присутствии кислорода [70]: анион (рис. 13.12) содержит две квадратно-пирамидальные субъединицы $\{Sb^{III}Cl_5\}$ с общим ребром и соединенные через уникальный четверной мостик из атома Cl с двумя псевдо-тригонально-бипирамидальными субъединицами $\{Sb^{III}Cl_3O\}$; эти субъединицы объединены через общий мостиковый атом O и уникальный атом хлора. Структура подразумевает наличие неподеленных пар электронов, лежащих ниже плоскости основания пирамид у первых двух атомов Sb и в экваториальной плоскости (с O_μ и Cl_t) у двух других атомов Sb.

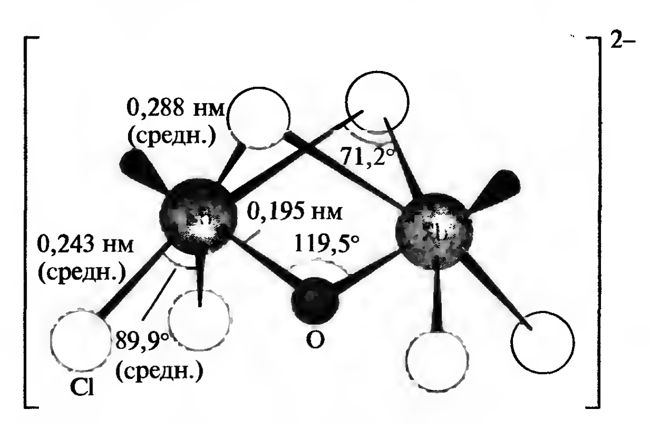


Рис. 13.11. Строение двухъядерного аниона $[Sb_2^{III}OCl_6]^{2-}$; показаны мостиковые атомы кислорода и хлора и псевдооктаэдрическая координация атомов Sb. Атом кислорода служит общей апикальной вершиной сочлененных гранями квадратных пирамид, а неподеленные пары электронов находятся в *транс*-положении по отношению к нему под основаниями $\{SbCl_4\}$. Мостиковые расстояния $Sb–Cl_\mu$ значительно больше, чем концевые расстояния $Sb–Cl_t$

Другие конечные комплексные анионы встречаются в оксофторидах. Например, гидратированные

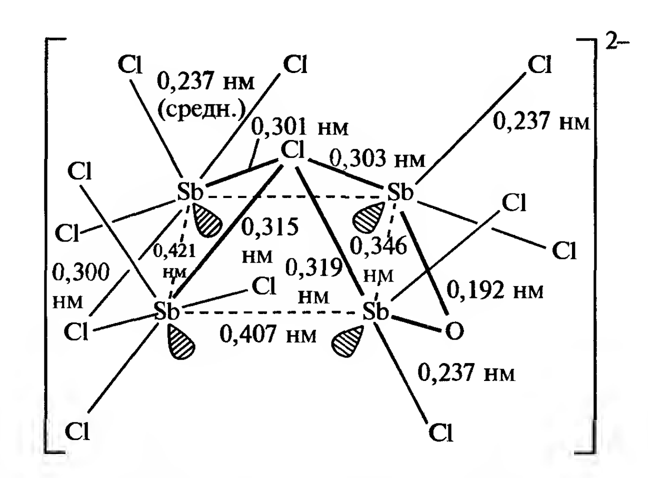


Рис. 13.12. Схематическое изображение строения комплексного аниона $[Sb_4Cl_{12}O]^{2-}$; показаны две различные координационные геометрии атомов Sb и атома Cl в качестве уникального четверного мостика

Рис. 13.13. Схематическое изображение строения аниона в $M_2[As_2F_{10}O] \cdot 2H_2O$

соли $K_2[As_2F_{10}O] \cdot H_2O$ и $Rb_2[As_2F_{10}O] \cdot H_2O$ содержат двухъядерный анион с кислородным мостиком $[F_5AsOAsF_5]^{2-}$ (рис. 13.13) [71], а безводная соль $Rb_2[Sb_2F_{10}O]$ содержит такой же анион с углом Sb–O–Sb 133° и длинами связей Sb–F 0,188 нм и Sb–O 0,191 нм [72]. Соединение с эмпирической формулой $CsSbF_4O$ на самом деле является тримером с 6-членным гетероциклическим анионом в конформации «ванна», т.е. $Cs_3[Sb_3F_{12}O_3]$ [73]; тогда как в соответствующем мышьяксодержащем соединении [74] присутствует димерный анион $[As_2F_8O_2]^{2-}$ (рис. 13.14). В обоих случаях элемент 15-й группы октаэдрически координирован четырьмя атомами F и двумя атомами O в *цис*-конфигурации.

Оксогалогениды висмута BiOX легко получаются в виде нерастворимых осадков при частичном гидролизе тригалогенидов (например, при разбавлении растворов в концентрированной водной HX). BiOF и BiOI также могут быть получены путем нагревания соответствующего BiX_3 на воздухе. BiOI, который сам разлагается при температуре выше 300 °C, кирпично-красного цвета; другие три BiOX — белые. У всех этих соединений сложные слоистые структуры [33]. При нагревании BiOCl или BiOBr до температур выше 600 °C образуются оксогалогениды состава $Bi_{24}O_{31}X_{10}$, т. е происходит замена пяти атомов O десятью атомами X в $Bi_{24}O_{36}$ (Bi_2O_3).

13.3.4. Оксиды и оксосоедиения

Амфотерная природа As_2O_3 и закономерности в изменении свойств в ряду некоторых оксидов и оксокислот As, Sb и Bi уже упоминалась кратко на с. 516–517. Из-за увеличения основности в ряду As < Sb < Bi и увеличения кислотности в последовательности $M^{III} < M^V$, а также из-за сложности отделения некоторых оксидов от их «гидратированных» форм нет смысла рассматривать отдельно оксиды, гидратированные оксиды, гидроксиды, кислоты, соли оксокислот, соли поликислот и смешанные оксиды. Поэтому все эти типы соединений будут рассмотрены в данном разделе: сначала обсуждаются M^{III}-соединения, затем промежуточные M^{III}/M^V-системы и, наконец, M^V-оксосоединения.

Оксосоединения M^{III}

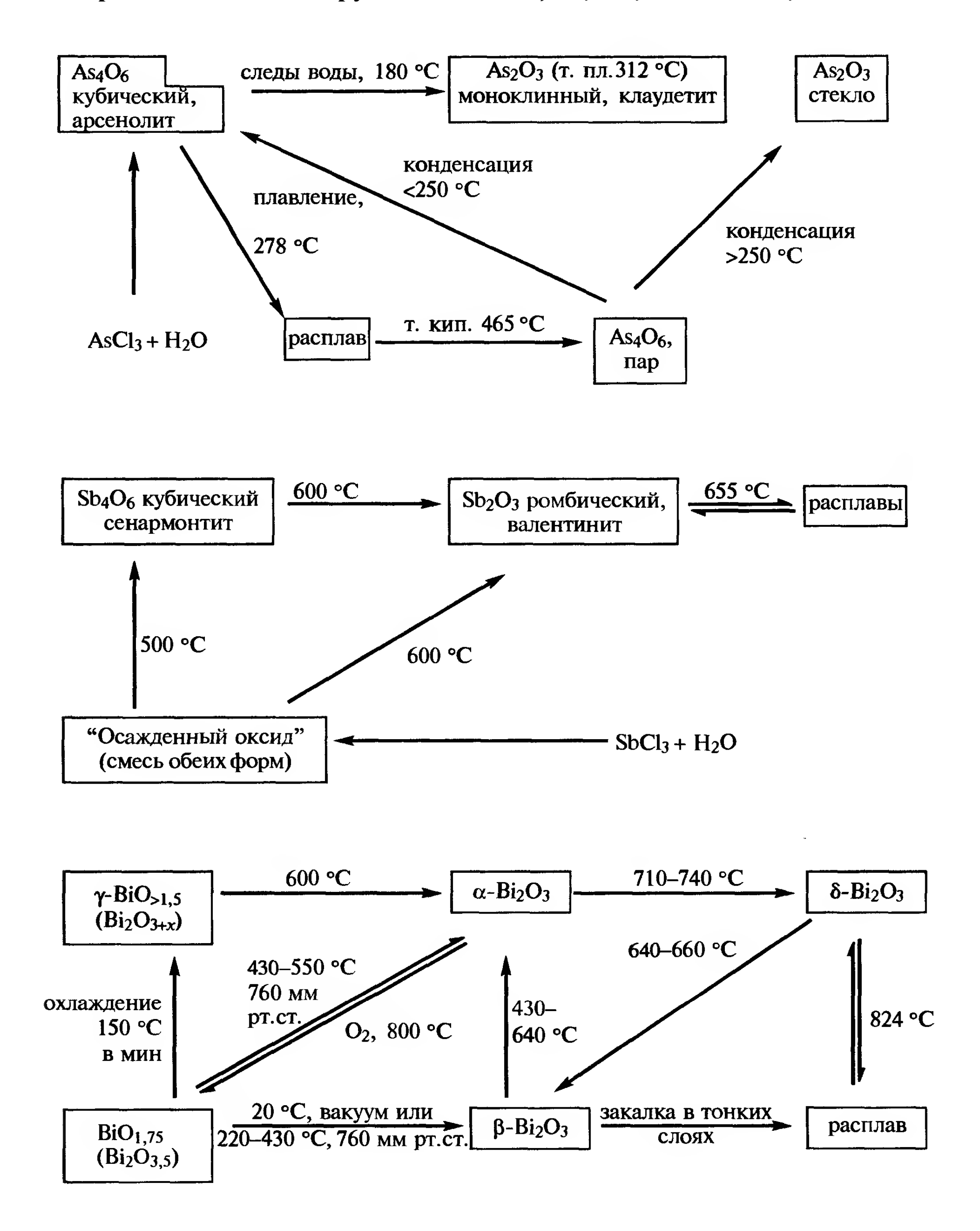
As_2O_3 (триоксид димышьяка) — самое важное соединение мышьяка (см. дополнение 13.1). Его получают а) сжиганием мышьяка на воздухе, б) гидролизом $AsCl_3$, в) в промышленности путем обжига сульфидных руд, таких как арсенопирит FeAsS. Sb_2O_3 и Bi_2O_3 получают подобным образом. Все три оксида существуют в нескольких модификациях, как показано на схемах на с. 534 [16]. В па̀рах As_2O_3 существует в виде молекул As_4O_6, изоструктурных P_4O_6 (с. 470); эта же структурная единица присутствует в кристаллической кубической форме. При температуре выше 800 °C газообразный As_4O_6 частично диссоциирует с образованием равновесной смеси, содержащей молекулы As_4O_6 и As_2O_3. Ме-

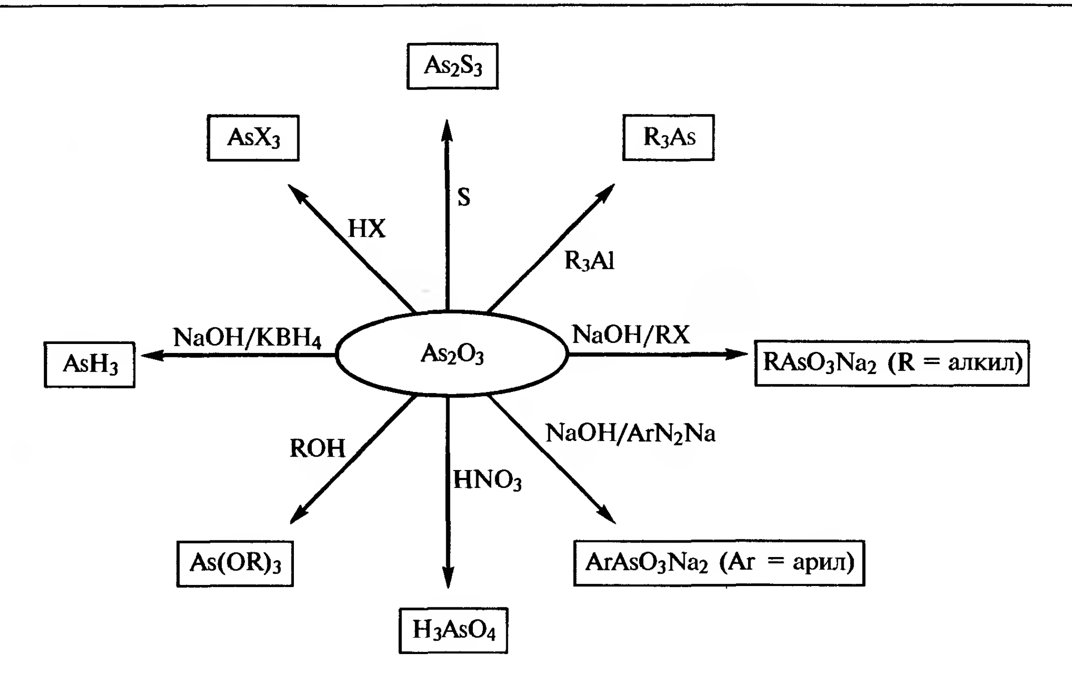
а *б*

Рис. 13.14. Схематическое изображение строения тримерного аниона $[Sb_3F_{12}O_3]^{3-}$ (*а*) и димерного аниона $[As_2F_8O_2]^{2-}$ (*б*)

нее летучая моноклинная форма As_2O_3 имеет слоистую структуру; слои формируются из пирамидальных групп $\{AsO_3\}$, сочлененных через общие атомы кислорода. Этот переход от молекул As_4O_6 к полимерному As_2O_3 сопровождается увеличением плотности на 8,7% (от 3,89 до 4,23 г · см$^{-3}$). Аналогичное превращение кубического молекулярного Sb_4O_6 в полимерный Sb_2O_3 приводит к увеличению плотности на 11,3% (от 5,20 до 5,79 г · см$^{-3}$).

Структура Bi_2O_3 более сложная. При комнатной температуре устойчив моноклинный α-Bi_2O_3, который имеет полимерную слоистую структуру с искаженным 5-координационным окружением атома Bi в псевдооктаэдрических структурных единицах $\{:BiO_5\}$. Выше 717 °C он переходит в кубическую δ-форму с искаженной структурой флюорита (CaF_2, с. 120) и беспорядочным распределением кислородных вакансий, т.е. [Bi_2O_3□]. β-Форма и несколько форм с избыточным содержанием кислорода (в которых некоторые свободные позиции заполнены ионами O^{2-} с одновременным окислением части Bi^{III} до Bi^{V}) родственны структуре δ-Bi_2O_3. Существуют также многочисленные двойные оксиды $pMO_n \cdot qBi_2O_3$, например $Bi_{12}GeO_{20}$ (т.е. $GeO_2 \cdot 6Bi_2O_3$) и другие смешанные оксиды с Ca, Sr, Ba, Cd или Pb; последние содержат слои





$(BiO)_n$, как в оксогалогенидах, разделенные слоями катионов M^{II}. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ — сверхпроводник с $T_c = 85$ K (см. т. 2, с. 506).

Оксиды M_2O_3 — удобные исходные реагенты для синтеза множества других соединений As, Sb и Bi. Некоторые реакции As_2O_3 показаны на схеме, Sb_2O_3 реагирует схожим образом, но Bi_2O_3, будучи более основным, не растворяется в водных щелочах, однако растворяется в кислотах с образованием солей Bi^{III}.

Растворимость As_2O_3 в воде и вид частиц, присутствующих в растворе, сильно зависят от pH среды. В чистой воде при 25 °C растворимость составляет 2,16 г на 100 г; она уменьшается в разбавленной HCl до минимума, составляющего 1,56 г на 100 г в примерно 3M HCl, и затем увеличивается, предположительно, благодаря образованию хлорокомплексов. В нейтральных и кислых растворах основная частица, по-видимому, пирамидальная $As(OH)_3$, «мышьяковистая кислота», хотя это соединение не было выделено ни из раствора, ни любым другим способом (ср. с угольной кислотой, с. 293). Растворимость намного больше в щелочных растворах, спектральные данные указывают на присутствие таких анионов, как $[AsO(OH)_2]^-$, $[AsO_2(OH)]^{2-}$ и $[AsO_3]^{3-}$, в соответствии с последовательной депротонизацией H_3AsO_3. Константа первой стадии диссоциации при 25 °C $K_a = [AsO(OH)_2^-][H^+]/[H_3AsO_3] \approx 6 \cdot 10^{-10}$, $pK_a = 9{,}2$; следовательно, ортомышьяковистая кислота очень слабая (как и следует ожидать на основании правил Полинга, с. 54) и сравнима по силе с борной кислотой (с. 194). Диссоциация как основания еще слабее: $K_b = [As(OH)_2^+][OH^-]/[H_3AsO_3] \approx 10^{-14}$. В настоящее время достоверных данных о присутствии в растворе других частиц нет, хотя ранее такие предположения высказывались, это относится к мономерной мета-кислоте $HAsO_2$, т.е. [AsO(OH)] (при потере 1 H_2O) и гексагидроксокислоте $H_3[As(OH)_6]$ или ее гидрату.

Арсениты щелочных металлов очень хорошо растворимы в воде, арсениты щелочноземельных металлов растворимы в ней хуже, а арсениты тяжелых металлов практически нерастворимы. Множество солей получено в виде метаарсенитов, например $NaAsO_2$, который содержит полимерные цепочечные анионы, образованные сочленением через вершины пирамидальных групп AsO_3 и удерживаемые вместе ионами натрия.

Плохо растворимый желтый Ag_3AsO_3 служит примером ортоарсенита. Арсениты меди(II) использовались ранее как хорошие зеленые пигменты, например парижская зелень (ацетат-арсенит меди(II) $[Cu_2(MeCO_2)(AsO_3)]$) и зелень Шееле (близка к гидроарсениту $CuHAsO_3$ или дегидратированному составу $Cu_2As_2O_5$).

Сурьмянистая кислота H_3SbO_3 и ее соли изучены хуже, но некоторые метаантимониты и полиантимониты известны, например $NaSbO_2$, $NaSb_3O_5 \cdot H_2O$ и

$Na_2Sb_4O_7$. Сам оксид находит широкое применение как антипирен для тканей, бумаги, красок, пластиков, эпоксидных смол, клеев и резины. Размер промышленного использования можно оценить из статистических данных для США, согласно которым ежегодное потребление Sb_2O_3 в этой стране составляет около 10 000 т.

Соответствующее соединение висмута $Bi(OH)_3$, несомненно, является основанием, а не кислотой. Оно легко растворяется в кислотах, давая растворы ионов Bi^{III}, но увеличение pH вызывает осаждение оксосолей. Однако перед осаждением полимерные поликатионы могут быть обнаружены в растворе, лучше всего изучен $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ в растворе хлорной кислоты. Частицы (рис. 13.15) напоминают ион $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$ и содержат шесть атомов Bi в вершинах октаэдра с мостиковыми OH-группами над каждым из 12 ребер. Самое короткое из расстояний Bi–O составляет 0,233 нм, а несвязывающее расстояние Bi–Bi равно 0,370 нм (0,307 и 0,353 в металлическом висмуте). Это контрастирует с двухшапочным тетраэдрическим расположением атомов металла в $[Pb_6O(OH)_6]^{4+}$ (с. 371), где атом O находится в центре центрального тетраэдра, а OH-группы — над гранями двухшапочного тетраэдра. Другое размещение атомов кислорода вокруг октаэдра Bi_6 было обнаружено с помощью рентгеноструктурного анализа и нейтронографии в $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}[ClO_4]^-_6 \cdot 7H_2O$, который можно закристаллизовать из растворов, полученных при растворении Bi_2O_3 в 3 М $HClO_4$ [75]. Восемь атомов кислорода (4O и 4OH) расположены по вершинам двух тетраэдров над восемью треугольными гранями октаэдра, давая в целом кластер с симметрией T_d и средними расстояниями Bi–O 0,215 нм, Bi–O(H) 0,240 нм и Bi–Bi 0,368 нм.

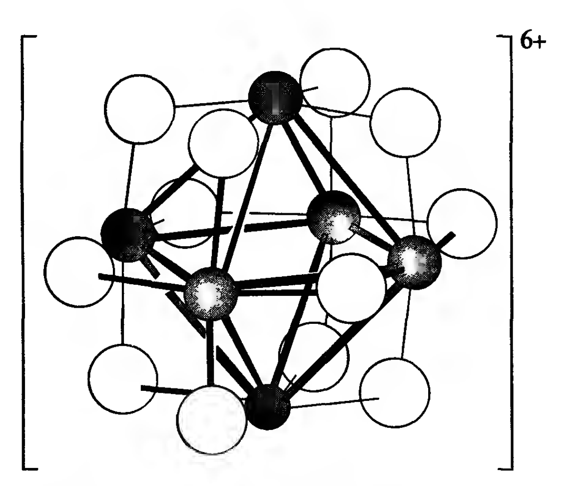


Рис. 13.15. Строение оксокатиона $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$; серые линии обозначают геометрию, а не связи Bi–Bi (см. текст)

Склонность оксо-групп Bi^{III} к агрегации также обнаруживается в Li_3BiO_3, который образуется в виде бесцветных кристаллов при нагревании смеси Li_2O и Bi_2O_3 (в мольном соотношении 3,1 : 1) в серебряных капсулах (бомбах) при 750 °С в течение 20 дней [76]. «Изолированные» пирамидальные ионы BiO_3^{3-} объединены в явно электростатически невыгодные группы по восемь, причем 8 атомов Bi находятся в вершинах куба, все 24 атома O расположены наружу, а 8 неподеленных электронных пар направлены внутрь; Bi–O 0,205 нм, Bi···Bi 0,368 нм (средн.) (ср. с Bi–Bi 0,3072 и 0,3529 нм в металлическом висмуте, с. 515). Аналогично, бесцветные кристаллы Ag_3BiO_3 и Ag_5BiO_4, получаемые нагреванием Ag_2O и Bi_2O_3 при 500–530 °С и давлении кислорода 100 МПа (1 кбар) или гидротермально при 350 °С и давлении кислорода 10 МПа, оба содержат в своей структуре частицы $Bi_2O_8^{10-}$. В Ag_5BiO_4 (т.е. $Ag_{10}Bi_2O_8$) эти частицы изолированные и представляют собой две квадратно-пирамидальные группы $\{BiO_5\}$, *транс*-сочлененные по ребру в основаниях, Bi–$O_{осн}$ 0,231 нм (средн.), Bi–$O_{верш}$ 0,214 нм, Bi–Bi 0,379 нм. В Ag_3BiO_3 эти группы $\{Bi_2O_8\}$ связываются далее оставшимися терминальными атомами O в основаниях с образованием трехмерной сетки [77]. Удивительный висмутат, где Bi имеет смешанную валентность, $Ag_{25}Bi_3O_{18}$ (т.е. $Bi_2^{III}Bi^V$) был получен в виде черных кристаллов при нагревании Ag_2O и «Bi_2O_5» при давлении O_2 10 МПа [78]. Bi^{III} (3+3)-координирован атомами O (0,221 и 0,231 нм), в то время как Bi^V имеет правильную октаэдрическую координацию с шестью атомами O на расстоянии 0,213 нм. Интересно, что применение давления вызывает изменение в степени окисления (III → V), ведущее к делокализации валентных $6s^2$-электронов.

Оксиды со смешанной валентностью элемента

Частицы в пара́х, образующиеся при нагревании As_2O_5 (см. следующий раздел) в вакууме были выделены в низкотемпературных матрицах; методом колебательной спектроскопии показано присутствие полного ряда стабильных молекул As_4O_n (n = 6–10) [79], аналогичных по строению подобным соединениям фосфора (с. 470). Промежуточный диамагнитный оксид α-Sb_2O_4 (т.е. $Sb^{III}Sb^VO_4$) давно был известен в виде мелкозернистого желтого ромбического минерала сервантита; позднее была найдена моноклинная β-форма. α-Sb_2O_4 также может быть получен нагреванием Sb_2O_3 в су-

хом воздухе при 460–540 °С, при дальнейшем нагревании в воздухе или в кислороде при 1130 °С образуется β-Sb_2O_4. Обе формы имеют похожие структуры с равным количеством атомов Sb^{III} и Sb^{V}. α-Sb_2O_4 изоструктурен $SbNbO_4$ и $SbTaO_4$; это вещество содержит волнистые слои из слегка искаженных октаэдров $\{Sb^VO_6\}$, у которых все вершины обобществлены (как в плоском слое в K_2NiF_4). Атомы Sb^{III} лежат между слоями и имеют неправильную пирамидальную координацию (КЧ 4), причем все 4 атома O находятся по одну сторону от атома Sb^{III}. Дальнейшее окисление до безводного Sb_2O_5 не достигнуто (см. ниже). Об оксиде Bi_2O_{3+x} с высоким содержанием кислорода см. с. 534, а также предыдущий раздел.

Оксосоединения M^V

Оксид мышьяка(V) As_2O_5 — один из наиболее известных оксидов, однако структурный анализ до недавнего времени провести не удавалось из-за термической неустойчивости, легкого гидролиза и трудности выращивания монокристаллов. В настоящее время известно, что это вещество состоит из равных количеств октаэдров $\{AsO_6\}$ и тетраэдров $\{AsO_4\}$, соединенных через общие вершины; при этом образуются «сшитые» поперечными связями нити, что и обусловливает трубкообразные полости (ср. с сочленением через вершины октаэдров в ReO_3, т. 2, с. 379 и тетраэдров в SiO_2, с. 323) [80]. Структура объясняет затруднения при кристаллизации соединения, а также тот факт, что возможна замена лишь половины атомов As на атомы Sb (6-координированные) и атомы P (4-координированные) соответственно. As_2O_5 может быть получен либо нагреванием As (или As_2O_3) с кислородом под давлением, либо дегидратацией кристаллической H_3AsO_4 при температуре около 200 °С. Это вещество расплывается на воздухе, чрезвычайно хорошо растворимо в воде (230 г на 100 г воды при 20 °С), термически неустойчиво (выделяет кислород вблизи точки плавления, ~300 °С); оно также сильный окислитель (выделяет Cl_2 из HCl).

Мышьяковая (ортомышьяковая) кислота может быть получена в водном растворе окислением As_2O_3 концентрированной HNO_3 или растворением As_2O_5 в воде. Кристаллизация при температуре ниже 30 °С приводит к $2H_3AsO_4 \cdot H_2O$ (ср. с полугидратом фосфорной кислоты, с. 483), тогда как кристаллизация при 100 °С или выше сопровождается потерей воды и образуется $As_2O_5 \cdot {}^5/_3H_2O$, т.е. ленточный полимер $(H_5As_3O_{10})_n$. Все эти вещества содержат большое количество водородных связей. Мышьяковая кислота, как и H_3PO_4 (с. 483), трехосновная; $pK_1 = 2{,}2$, $pK_2 = 6{,}9$, $pK_3 = 11{,}5$ при 25 °С. Соединения $M^IH_2AsO_4$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) относятся к сегнетоэлектрикам (с. 62). Соответствующая соль натрия легко дегидратируется с образованием метаарсената $NaAs^VO_3$:

$$NaH_2AsO_4 \longrightarrow NaAsO_3 + H_2O$$

$NaAs^VO_3$ содержит бесконечные полимерные цепочечные анионы, подобные анионам в диопсиде (с. 328, 492), однако здесь повторяющаяся единица тримерна; $LiAsO_3$ похож на него, но здесь повторяющаяся единица — димер, тогда как в β-$KAsO_3$ присутствуют циклические тримерные анионы $As_3O_9^{3-}$, которые напоминают *цикло*-триметафосфаты (с. 494). Таким образом, обнаруживается определенное структурное сходство между арсенатами и фосфатами, хотя мышьяковая кислота и арсенаты проявляют меньшую склонность к катенации (с. 490). Тетраэдрическая группа $\{As^VO_4\}$ также напоминает $\{PO_4\}$ тем, что образует центральный фрагмент в анионах некоторых гетерополикислот (т. 2, с. 348).

Одно поразительное различие между арсенатами и фосфатами — это заметная склонность первых действовать как окислители. Это ясно из диаграммы степеней окисления для элементов 15-й группы, приведенной на рис. 13.16; диаграмма обобщает значительный объем информации по этой теме (с. 407). Видно, что сурьма довольно сильно напоминает мышьяк, но Bi^V–Bi^{III} — намного более сильная окисляющая пара; действительно (как видно из рис. 13.16), она способна окислить воду до кислорода. Ясно также, что частицы, содержащие As, Sb и Bi в степенях окисления +3, не диспропорционируют в растворе. То же относится и к простым веществам, поэтому нет реакций, сравнимых с реакциями P_4 со щелочами с образованием фосфина и гипофосфита (с. 478). Окислительно-восстановительные реакции оказались удобными методами волюмометрического анализа как для As, так и для Sb. Например, As^{III} количественно окисляется в водном растворе действием I_2 либо бромата, иодата или перманганата калия. Такие реакции можно формально представить следующим образом:

$$As^{III} + I_2 \longrightarrow As^V + 2I^- \text{ и т.д.}$$

Так, в кислотном буфере, таком как бура–борная кислота или Na_2HPO_4–NaH_2PO_4 (с. 484):

$$^1/_2As_2O_3(aq) + I_2 + H_2O \longrightarrow {}^1/_2As_2O_5(aq) + 2H^+(aq) + 2I^-$$

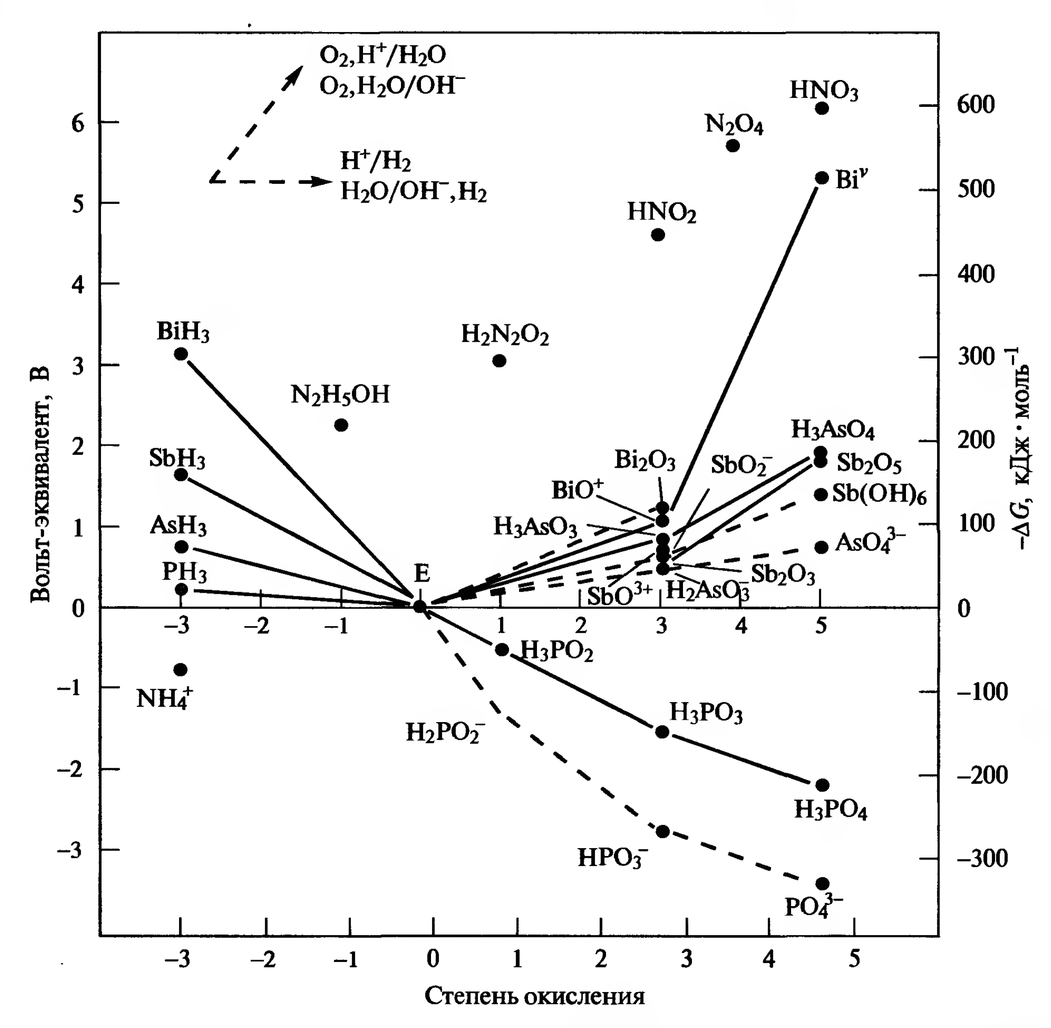


Рис. 13.16. Диаграмма степеней окисления для As, Sb и Bi в кислых и щелочных растворах; для сравнения приведены некоторые данные для N и P (E — простые вещества)

Такие реакции невозможны для Bi^{III}, но его можно легко определить комплексонометрическим титрованием с использованием этилендиаминтетрауксусной кислоты или подобных ей комплексонов:

$$Bi^{III} + H_4edta \xrightarrow{aq} [Bi(edta)]^- + 4H^+$$

Оксид сурьмы(V) был получен в виде светло-желтого порошка гидролизом $SbCl_5$ водным раствором аммиака и дегидратацией продукта при 275 °C; соединение плохо изучено, его стехиометрия точно не установлена. В антимонатах в основном встречаются псевдооктаэдрические частицы $\{SbO_6\}$, но полимеризация посредством сочленения по вершинам, ребрам или граням октаэдров весьма распространена. Были изучены структуры некоторых соединений, в том числе $NaSb(OH)_6$, $LiSbO_3$ (сочленение по ребрам), Li_3SbO_4 (сверхструктура NaCl с изолированными ромбами $\{Sb_4O_{16}\}^{12-}$), $NaSbO_3$ (ильменит, т. 2, с. 301), $MgSb_2O_6$ (трирутил, т. 2, с. 961), $AlSbO_4$ (рутил, $2MO_2$ со случайной заселенностью) и $Zn_7Sb_2O_{12}$ (дефектная шпинель, т.е. $3AB_2O_4$, с. 236).

Оксид висмута(V) и висмутаты изучены еще хуже, однако важным достижением оказались синтез и определение структуры Li_5BiO_5, полученного нагреванием однородной смеси Li_2O и α-Bi_2O_3 при 650 °C в течение 24 ч в сухом O_2. Его структура напоминает дефектную структуру каменной соли, причем упорядочение катионных и анионных вакансий подобно тому, что было обнаружено в упорядоченной низкотемпературной фазе TiO (т. 2, с. 300) [81]. Обратите внимание, что условные ионные радиусы Li^+ и Bi^{5+} равны (0,076 нм). Сильные окислители образуют с щелочными растворами Bi^{III} коричневые или черные осадки; эти осадки могут быть загрязненным высшим оксидом, а $NaBi^VO_3$ можно получить нагреванием Na_2O и Bi_2O_3 в O_2. Такие висмутаты щелочных и щелочноземельных металлов (хотя эти соли и плохо изучены) могут быть использованы в качестве сильных

окислителей в кислых растворах. Так, Mn в стали может быть определен количественно путем окисления его прямо до перманганата; концентрация затем устанавливается колориметрическим методом.

13.3.5. Сульфиды и родственные соединения

Несмотря на давнюю историю желтого минерала аурипигмента As_2S_3 и оранжево-красного минерала реальгара As_4S_4 (с. 512), информация о структурной взаимосвязи многочисленных сульфидов мышьяка появилась только в последние два или три десятилетия. As_2S_3 имеет слоистую структуру, аналогичную структуре As_2O_3 (с. 534); каждый атом As связан пирамидально с тремя атомами S, длина связи 0,224 нм и угол S–As–S 99°. Этот сульфид может быть получен нагреванием As_2O_3 с серой или пропусканием H_2S в подкисленный раствор оксида. Он легко сублимируется, даже при температуре ниже точки плавления (320°C); электронографическое исследование показало, что пар состоит из молекул As_4S_6, изоструктурных P_4O_6 (с. 470). Можно считать, что эта структура — производная от тетраэдра As_4, полученная путем размещения атомов серы в качестве мостиков над каждым ребром; при этом расстояние As···As увеличивается до величины, соответствующей несвязанным атомам (~0,290 нм). Если число мостиков As–S–As не 6, а 3, 4 или 5, то, получаются соединения As_4S_3, As_4S_4 (2 изомера) и As_4S_5 (рис. 13.17). Видно, что молекула As_4S_3 изоструктурна P_4S_3 и P_4Se_3 (с. 473); она встречается в α- и β-форме желто-оранжевого минерала диморфита (дословно «две формы», минерал открыт А. Скаччи в вулканических фумаролах в Италии в 1849 г.), эти две формы отличаются только расположением молекулярных субъединиц [82]. Соединение можно синтезировать

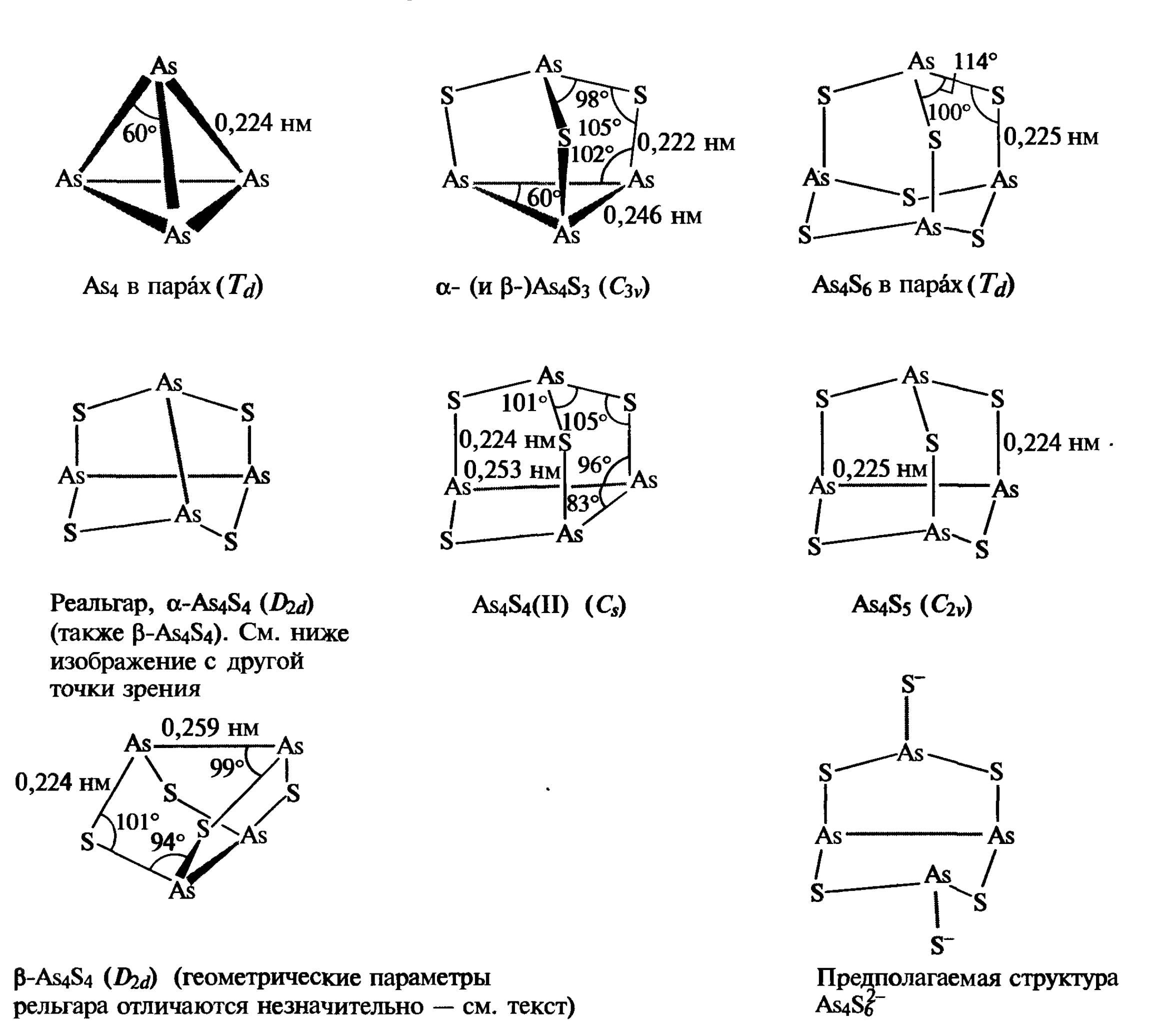


Рис. 13.17. Строение молекул некоторых сульфидов мышьяка, подчеркнута связь с тетраэдром As_4 (в круглых скобках указана точечная группа симметрии)

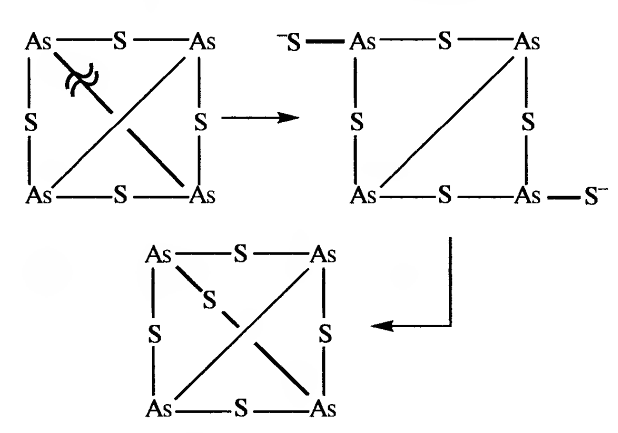
путем нагревания As и S в нужной пропорции и очистки продукта сублимацией; при этом β-форма устойчива при комнатной температуре, а α-форма — при температуре 130 °C. Такое же строение и у недавно синтезированных изоэлектронных катионных кластеров $As_3S_4^+$ (желтый), $As_3Se_4^+$ (оранжевый) [83] и у изоэлектронных кластеров P_7^{3-}, As_7^{3-} и Sb_7^{3-} (с. 547).

Для As_4S_4 возможно существование двух геометрических изомеров молекулы в зависимости от того, расположены ли связи As–As наискось или рядом друг с другом (см. рис. 13.17). Реальгар (т. пл. 307 °C) принимает более симметричную (D_{2d}) форму со скрещенными связями As–As; в зависимости от того, как молекулы упаковываются в кристалле, образуется α- или β-форма As_4S_4 [84]. В дополнение к тетраэдрическому расположению четырех атомов As следует отметить, что четыре атома S почти компланарны; это точная инверсия D_{2d}-структуры, наблюдаемой у N_4S_4 (т. 2, с. 74), в которой четыре атома S образуют тетраэдр, а четыре атома N — плоский квадрат. Поучительно также сравнить As_4S_4 с S_8 (т. 2, с. 13): каждый атом S имеет два неспаренных электрона, доступных для связывания, тогда как у каждого атома As таких электронов три; As_4S_4, таким образом, имеет 4 дополнительных валентных электрона для связывания, которые образуют две трансаннулярные связи As–As. В структуре второго молекулярного изомера As_4S_4(II) [85] наблюдается сходство с аналогичной молекулярной изомерией P_4S_4 (с. 473). Этот сульфид мышьяка был получен в виде желто-оранжевых плоских кристаллов путем нагревания эквиатомных количеств элементов до 500–600 °C с последующим быстрым охлаждением расплава до комнатной температуры и перекристаллизацией из CS_2.

Оранжевые игольчатые кристаллы As_4S_5 иногда образуются в качестве побочного продукта, когда As_4S_4 получают нагреванием As_4S_3 с раствором серы в CS_2. Его структура (рис. 13.17) [86] отличается от структуры P_4S_5 и P_4Se_5 (с. 473) тем, что имеет только одну связь As–As и не содержит экзоциклического атома халькогена As=S; это еще одно подтверждение того, что As^{III} не склонен к дальнейшему окислению (с. 516). Соединение также может быть получено гетеролитическим разрывом аниона $As_4S_6^{2-}$. Этот анион, который сам получается при разрыве одной из связей As–As в реальгаре, вероятно, имеет структуру, показанную на рис. 13.17; это объясняет наблюдаемую последовательность реакций [87]:

$$As_4S_4 \xrightarrow[\text{в } MeNHCH_2CH_2OH]{\text{пиперидин (или гексаметилентетрамин)}} [pipH^+]_2[As_4S_6]^{2-}$$

$$\xrightarrow{2HX} 2pipHX + H_2S + As_2S_5$$



Структура $As_2^VS_5$ неизвестна. Считается, что это соединение образуется в виде желтого твердого вещества при пропускании быстрого потока газообразного H_2S в ледяной раствор арсената в концентрированной HCl; более медленное пропускание H_2S при комнатной температуре приводит к восстановлению арсената до арсенита и к последующему осаждению As_2S_3. Пентасульфид разлагается при температуре выше 95 °C с образованием As_2S_3 и серы.

Реакции различных сульфидов мышьяка не требуют дополнительных комментариев. As_2S_3 горит при нагревании на воздухе с образованием As_2O_3 и SO_2. Хлор превращает его в $AsCl_3$ и S_2Cl_2. Этот сульфид нерастворим в воде, но легко растворяется в водных растворах щелочей или сульфидов щелочных металлов с образованием тиоарсенитов:

$$As_2S_3 + Na_2S \xrightarrow{aq} 2NaAs^{III}S_2$$

Если этот раствор вновь подкислить, As_2S_3 количественно осаждается. С полисульфидами аммония или щелочных металлов образуются тиоарсенаты, которые практически нерастворимы даже в горячей концентрированной HCl:

$$As_2S_3 \xrightarrow{(NH_4)S_n(aq)} (NH_4)_3As^VS_4$$

Если As_2S_3 обработать кипящим раствором карбоната натрия, он превращается в As_4S_4; это соединение также можно получить сплавлением As_2O_3 с серой или нагреванием пиритов железа и мышьяка (промышленный процесс). As_4S_4 почти не реагирует с водой, воспламеняется в атмосфере хлора и используется в пиротехнике, так как он бурно воспламеняется при нагревании с KNO_3. При температуре выше 550 °C As_4S_4 начинает обратимо диссоциировать, а при 1000 °C молекулярная масса соответствует As_2S_2 (структура неизвестна).

As_2S_3 и As_4S_4 также предоставили новые лиганды для комплексов переходных металлов, например AsS, AsS_3, As_2S и недавно полученный геометрически но-

вый мостикообразующий лиганд η^2,η^2-SAsSAsS [88]. Еще большее разнообразие дает синтез ряда галогенированных политиополиарсенат(III)-ионов; структуры многих из них изучены, например *цикло*-$[As_3S_3X_4]^-$ (т.е. *цикло*-$[(XAs)_3S_3(\mu_3\text{-}X)]^-$; X = Cl, Br, I), *цикло*-$[S{=}AsS_5]^-$, *бицикло*-$[Br_2As(S)_2As_2(S)_2(CH_2)]^-$ и $[As_2SBr_6]^{2-}$ (т.е. *гран*-$[Br_2As(\mu\text{-}S,Br,Br)AsBr_2]^{2-}$; все они выделены в виде солей с $[PPh_4]^+$ [89].

Известны три селенида мышьяка: As_2Se_3, As_4Se_3 и As_4Se_4; каждый может быть получен прямым нагреванием простых веществ в соответствующих соотношениях при ~500 °С с последующим отжигом при 220–280 °С. As_2Se_3 — устойчивое, коричневое стеклообразное вещество-полупроводник, которое кристаллизуется при отжиге при температуре 280 °С; оно плавится при 380 °С и изоморфно As_2S_3. α-As_4Se_3 образует мелкие темно-красные кристаллы, изоструктурные α-As_4S_3 (C_{3v}), а более светлая β-форма практически наверняка содержит те же самые молекулярные субъединицы [90]. Аналогично As_4Se_4 изоструктурен реальгару α-As_4S_4, а длины связей As–As в этих двух молекулах очень близки (0,257 и 0,259 нм соответственно) [91]; другие геометрические параметры таковы: связь As–Se (среднее значение) 0,239 нм, углы Se–As–Se 95°, As–Se–As 97°, As–As–Se 102° (ср. с рис. 13.17). Катионный кластер $As_3Se_4^+$ упоминался на с. 540, а гетероциклический анион $As_2Se_6^{2-}$ был выделен в виде оранжевой соли с $[Na(crypt)]^+$ [92]: этот анион включает 6-членный гетероцикл $\{As_2Se_4\}$ в конформации «кресло», а каждый атом As связан с экзоциклическим атомом Se, общая симметрия, таким образом, — C_{2h}, т.е.

$$\begin{array}{l} Se^- \\ \quad\diagdown \\ \quad As(\mu\text{-}Se_2)_2As \\ \qquad\qquad\qquad\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad Se^- \end{array}$$

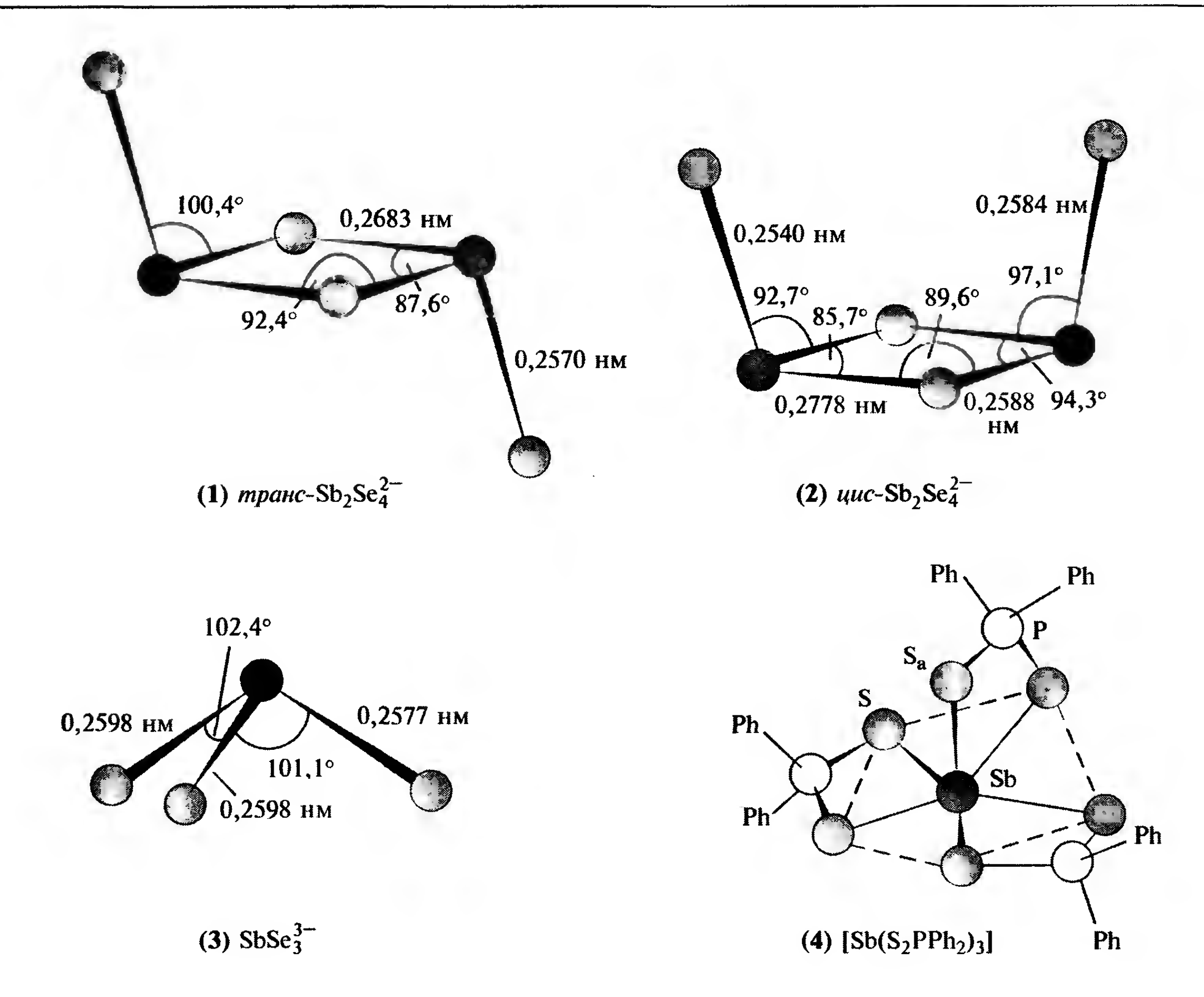
Реакции As_2Se_3 в метаноле при нагревании с карбонатами щелочных металлов при 130 °С приводят к образованию полиметаселеноарсенитов $MAsSe_2$ (M = K, Rb, Cs), в которых полимерные анионы состоят из тетраэдрических субъединиц $\{AsSe_3\}$, соединенных через общие вершины в бесконечные цепи [93]. Комлексы треугольных η^3- лигандов As_2Se^- и As_2Te^-, такие как $[(triphos)Co(As_2E)]^+$, могут быть получены взаимодействием $[Co(H_2O)_6]^{2+}[BF_4]_2^-$ с соответствующим халькогенидом мышьяка в присутствии тридентатного лиганда $CH_3C(CH_2PPh_3)_3$ (triphos) [94].

Бинарные халькогениды Sb и Bi также легко получаются при прямом взаимодействии простых веществ при 500–900 °С. Они обладают весьма сложными ленточными или слоистыми структурами и широко изучались из-за полупроводниковых свойств. Материалы как n-, так и p-типа могут быть получены соответствующим легированием (с. 244, 313), а для соединений M_2X_3 запрещенная зона уменьшается в ряду As > Sb > Bi для данного халькогена и в ряду S > Se >Te для данного элемента 15-й группы. Некоторые типичные свойства этих интенсивно окрашенных соединений приведены в табл. 13.10, однако следует отметить, что температуры плавления, плотность и даже цвет часто обусловлены кристаллической формой и чистотой вещества. Большой термоэлектрический эффект селенидов и теллуридов Sb и Bi нашел применение в холодильниках с твердыми хладагентами. Sb_2S_3 встречается в виде черного или серо-стального минерала стибнита и в достаточно больших масштабах производится в промышленности для изготовления безопасных спичек, боеприпасов, взрывчатки и пиротехнических изделий, а также для производства рубинового стекла. Он бурно реагирует с окислителями при нагревании, также удобен в качестве пигмента для пластмасс типа полиэтилена или поливинилхлорида благодаря свойствам антипирена. Золотистый и темно-красный сульфиды сурьмы (которые представляют собой смеси Sb_2S_3, Sb_2S_4 и Sb_2OS_3) точно так же используются как пигменты-антипирены пластмасс и каучуков. Плохо изученный высший сульфид (иногда считают, что это Sb_2S_5) может быть получен в виде твердого

Таблица 13.10. Некоторые свойства халькогенидов элементов 15-й группы M_2X_3

Свойство	As_2S_3	Sb_2S_3	Bi_2S_3	As_2Se_3	Sb_2Se_3	Bi_2Se_3	As_2Te_3	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3
Цвет	Желтый	Черный	Коричнево-черный	Коричневый	Серый	Черный	Серый	Серый	Серый
Т. пл., °С	320	546	850	380	612	706	360	620	580
Плотность, $г \cdot см^{-3}$	3,49	4,61	6,78	4,80	5,81	7,50	6,25	6,50	7,74
E_g, эВ [а)]	2,5	1,7	1,3	2,1	1,3	0,35	~1	0,3	0,15

[а)] 1 эВ на 1 атом = 96,485 $кДж \cdot моль^{-1}$.



(1) *транс*-$Sb_2Se_4^{2-}$

(2) *цис*-$Sb_2Se_4^{2-}$

(3) $SbSe_3^{3-}$

(4) $[Sb(S_2PPh_2)_3]$

вещества красного цвета методами, подобными тем, что были рассмотрены для As_2S_5 (с. 540). Этот сульфид сурьмы используется в фейерверках, в качестве пигмента, а также для вулканизации красной резины.

Из более сложных халькогенидных производных элементов 15-й группы достаточно назвать два примера для иллюстрации огромного структурного разнообразия этих элементов, особенно в степени окисления +3, когда важную стереохимическую роль может играть несвязывающая пара электронов. Так, оказалось, что соединение необычного стехиометрического состава $Ba_4Sb_4^{III}Se_{11}$ содержит внутри одной элементарной ячейки один *транс*-$[Sb_2Se_4]^{2-}$ (**1**), два *цис*-$[Sb_2Se_4]^{2-}$ (**2**), два пирамидальных $[SbSe_3]^{3-}$ (**3**) и два иона Se_2^{2-} (Se–Se 0,2367 нм) вместе с восьмью катионами Ba^{2+} [95]. В то же время внешне простой 6-координационный трис(дитиофосфинат) $[Sb(\eta^2\text{-}S_2PPh_2)_3]$ (**4**) демонстрирует координационную геометрию пентагональной пирамиды, что крайне необычно для элемента главной группы; причина может быть в том, что из-за сравнительно маленького угла, который образует лиганд на атоме Sb, неподеленная пара электронов предположительно занимает седьмое координационное место ниже пентагональной плоскости [96]. Из других примеров подобной геометрии можно, вероятно, назвать только трис(оксалато)-анион $[Sb^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ [97].

13.3.6. Связи металл–металл и кластеры

Весьма ограниченная склонность азота и фосфора к катенации уже отмечалась. Способность образовывать длинные цепи еще слабее выражена у As, Sb и Bi, хотя известно большое число соединений, содержащих одну связь M–M; в последние годы открывается все больше устойчивых циклических и кластерных соединений с группами M_n. Таким образом, элементы 15-й группы только количественно отличаются от углерода и других элементов 14-й группы с одной стороны (с. 353) и серы и элементов 16-й группы с другой стороны (т. 2, с. 102). Элементы As, Sb, и Bi (как P, с. 456) образуют хорошо изученные ряды треугольных M_3 и

тетраэдрических M_4 соединений, тогда как Bi склонен к образованию кластерных катионов Bi_m^{n+}, напоминающих кластеры Sn и Pb (с. 370) и *клозо*-борановые анионы (с. 151). Прежде чем начать обсуждение этих разнообразных классов соединений, полезно вспомнить, что определенная группировка атомов может иметь прочные межатомные связи и все же быть неустойчивой из-за диспропорционирования на более устойчивые группировки. Подходящий пример — энергии диссоциации связей двухатомных молекул самих элементов 15-й группы в газовой фазе. Так, электронная конфигурация атомов в основном состоянии (ns^2np^3) делает возможным образование тройных связей между пáрами атомов M_2(г); примечательно, что энергия диссоциации связи каждой из двухатомных молекул элементов 15-й группы намного больше соответствующей величины для соседних молекул в том же периоде (рис. 13.18). Несмотря на это, только N_2 устойчива в конденсированной фазе, потому что для более тяжелых элементов группы M_4 или $M_{металл}$ еще более устойчивы (с. 514). Однако заметным достижением было выделение и изучение методом РСА сурьмяных аналогов N_2 и азобензола в качестве лигандов в комплексах: соединения красного цвета $[(\mu_3\eta^2\text{-Sb}{\equiv}\text{Sb})\{W(CO)_5\}_3]$ и $[(\eta^1,\eta^1,(\mu,\eta^2)\text{-}(PhSb{=}SbPh)\{W(CO)_5\}_3]$ оба устойчивы при комнатной температуре даже на воздухе [98]. Был также исследован комплекс дигапто-дистибена $[Fe(CO)_4 \cdot (\eta^2\text{-RSb}{=}\text{SbR})]$ $(R = (Me_3Si)_2CH)$ [99].

Диарсан As_2H_4 получается с маленьким выходом в качестве побочного продукта при образовании AsH_3, когда щелочной раствор арсенита восстанавливают действием BH_4^- при подкислении:

$$2H_2AsO_3^- + BH_4^- + 3H^+ \longrightarrow As_2H_4 + B(OH)_3 + H_2O + H_2$$

Диарсан — термически неустойчивая жидкость с температурой плавления ~100 °C (экстраполяция); он легко разлагается при комнатной температуре на смесь AsH_3 и полимерного гидрида приблизительного состава $(As_2H)_x$. Sb_2H_4 ($SbCl_3$ + $NaBH_4$/разб. HCl) еще менее устойчив. Оба соединения также могут быть получены пропусканием тихого

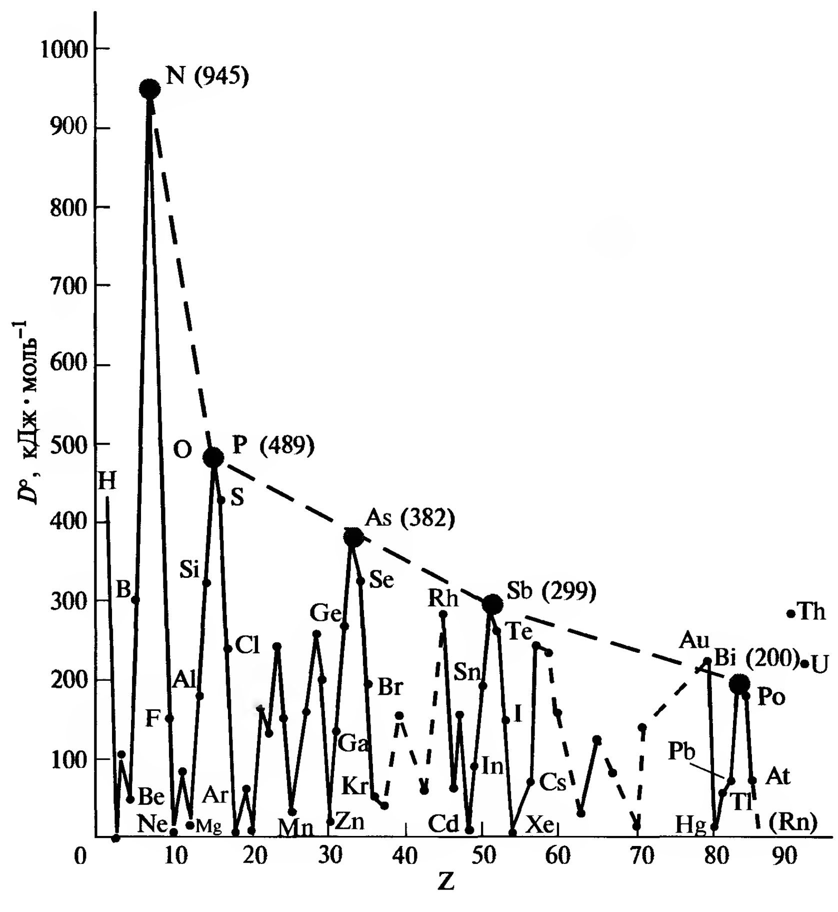


Рис. 13.18. Энергии диссоциации связи для гомоядерных двухатомных молекул в газовой фазе [J.A. Kerr, in *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd edn., 1992–1993, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 9.129–9.137]

электрического разряда через газообразный MH_3 в озонаторе при низкой температуре. Масс-спектрометрические измерения дают значение термохимической энергии связи E°_{298}(M–M) 128 кДж · моль$^{-1}$ для Sb_2H_4 и 167 кДж · моль$^{-1}$ для As_2H_4 (ср. с 183 кДж · моль$^{-1}$ для P_2H_4). Из галогенидов известен As_2I_4 (с. 526), но до сих пор не выделены соответствующие соединения Sb или Bi (ср. с P_2X_4, с. 465).

Металлоорганические производные M_2R_4 намного устойчивее, чем гидриды; действительно, дикакодил $Me_2AsAsMe_2$ был одним из самых первых синтезированных металлорганических соединений (Л. Каде, 1760 г.; Р. Бунзен, 1837 г.): его температура плавления –1 °С, температура кипения 78 °С; он очень ядовит и имеет отвратительный запах, что ясно из его названия (греч. κακωδια, *cacodia* — вонь). В настоящее время его легко получить реакцией металлического Li с Me_2AsI в тетрагидрофуране. Другие препаративные пути к As_2R_4 включают реакцию R_2AsH с R_2AsX или R_2AsNH_2 и реакцию R_2AsCl с $MAsR_2$ (M = Li, Na, K). В дополнение к алкильным производным известно большое число других соединений, например As_2Ph_4 (т. пл. 127 °С). $As_2(CF_3)_4$ (т. кип. 106 °С) имеет *транс*-структуру (C_{2h}), тогда как As_2Me_4 представляет собой смесь *транс*- и *гош*-изомеров, причем их соотношение зависит от температуры (с. 401). Соответствующий ряд соединений сурьмы имеет менее длинную историю; первым синтезированным веществом (1931 г.) был желтый кристаллический Sb_2Ph_4 (т. пл. 122 °С). У других производных R = Me, Bu^t, CF_3, циклогексил, *п*-толил, циклопентадиенил и т.д. Об органовисмутанах мало что известно, несмотря на отдельные попытки синтезировать их.

Более обширная катенация существует в *цикло*-полиарсанах $(RAs)_n$, которые легко получить из мышьякорганических дигалогенидов или из арсоновых кислот следующим образом:

$$6PhAsCl_2 \xrightarrow{Na,\,Et_2O} (PhAs)_6 + 12NaCl$$

$$6PhAsI_2 \xrightarrow{Hg\ (\text{быстро})} 3PhIAsAsIPh \xrightarrow{Hg\ (\text{медленно})} (PhAs)_6$$

$$nPhAsO(OH)_2 \xrightarrow{H_3PO_2} (PhAs)_n \quad n = 5,\ 6$$

Помимо 6-членного кольца в $(PhAs)_6$ были получены 5-членные кольца с R = Me, Et, Pr, Ph, CF_3, SiH_3, GeH_3 и 4-членные кольца с R = CF_3, Ph. Было также получено и 3-членное кольцо As_3, это вещество стало первым описанным в литературе полностью *цис*-органоциклотриарсаном [100].

$$MeC(CH_2AsPh_2)_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{6HI} MeC(CH_2AsI_2)_3 \xrightarrow{6Na,\ ТГФ} MeC(CH_2)_3As_3$$

Факторы, влияющие на размер кольца и его конформацию, до конца еще не ясны. Так, в соединении желтого цвета $(MeAs)_5$ присутствуют складчатые кольца As_5 с расстояниями As–As 0,243 нм и углами As–As–As 102°; существует также более устойчивая форма красного цвета. $(PhAs)_6$ содержит складчатое кольцо As_6 (конформация «кресло») с длинами связей As–As 0,246 нм и углами As–As–As 91°. Описаны также многочисленные полициклические соединения As_nR_m, например ярко-желтое кристаллическое вещество *трицикло*-$As_{12}Bu^t_8$ [100а].

В свете замечательных донорных свойств третичных арсинов интересно выяснить, могут ли эти *цикло*-полиарсаны также действовать в качестве лигандов. Действительно, $(MeAs)_5$ может вытеснять CO из кабонилов металлов с образованием комплексов, в которых он ведет себя как моно-, би- или тридентатный лиганд. Например, прямое взаимодействие $(MeAs)_5$ с $M(CO)_6$ в бензоле при 170 °С (M = Cr, Mo, W) приводит к образованию красных кристаллических соединений $[M(CO)_3(\eta^3\text{-}As_5Me_5)]$, для которых была предложена структура, показанная на рис. 13.19,*а* [101]; если же проводить реакцию при комнатной температуре с этанольным производным $[M(CO)_5(EtOH)]$, то образуется желтый биядерный продукт $[\{M(CO)_5\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^1,\eta^1\text{-}As_5Me_5)]$, возможная структура которого приведена на рис. 13.19,*б*. Реакция также может привести к разрушению кольца; например, взаимодействие с $Fe(CO)_5$ разрывает кольцо с образованием темно-оранжевых кристаллов *катена*-тетраарсана $[\{Fe(CO_3)_2\}(As_4Me_4)]$, чья структура (рис. 13.20,*а*) была установлена методом рентгеноструктурного анализа [102]. Еще более сильное разрушение *цикло*-полиарсана происходит в реакции $(C_6F_5As)_4$ с $Fe(CO)_5$ в бензоле при 120 °С, когда образуются желтые пластинки $[Fe(CO)_4\{(AsC_6F_5)_2\}]$ (т. пл. 150 °С) (рис. 13.20,*б*) [103]. В других реакциях могут происходить гомоатомное расширение кольца или удлинение цепи. Например, $(AsMe)_5$ при нагревании с $Cr(CO)_6$ в бензоле при 150 °С образует кристаллы $[Cr_2(CO)_6\text{-}\mu\text{-}\{\eta^6\text{-}цикло\text{-}(AsMe)_9\}]$, тогда как $(AsPr^n)_5$ и $Mo(CO)_6$

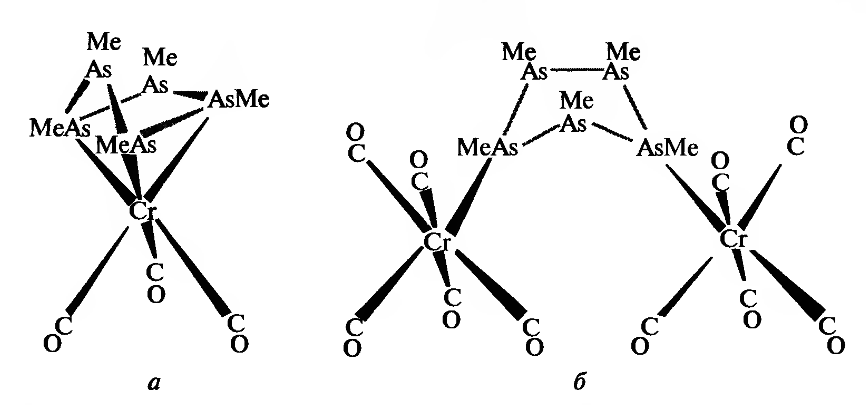


Рис. 13.19. Предполагаемое строение тридентатного *цикло*-полиарсанового комплекса $[Cr(CO)_3(As_5Me_5)]$ (*a*) и бис-монодентатного двухъядерного комплекса $[\{Cr(CO)_5\}_2(As_5Me_5)]$ (*б*)

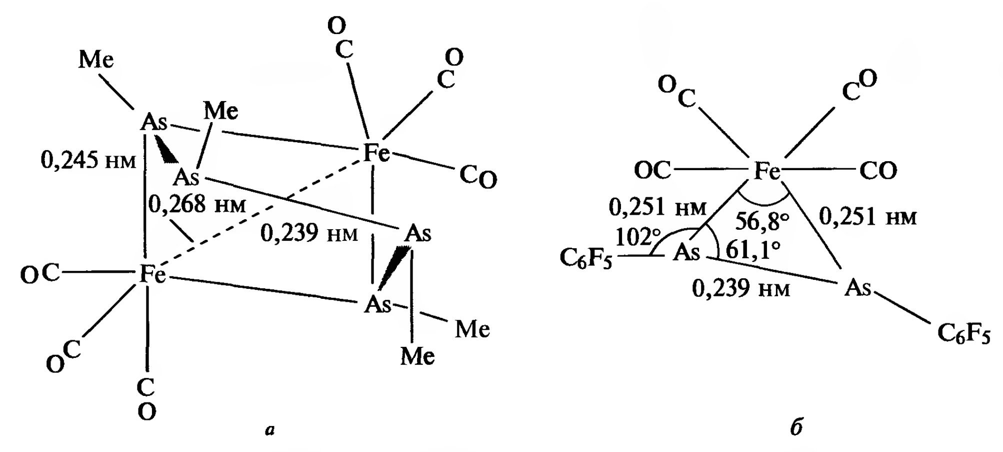
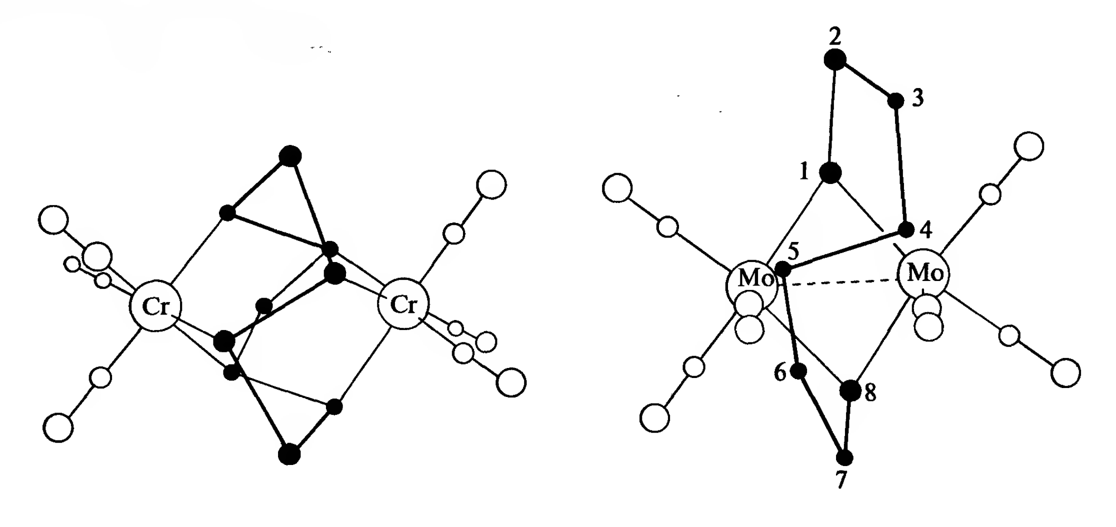


Рис. 13.20. Кристаллические структуры $[\{Fe(CO)_3\}_2\{(AsMe)_4\}]$ (*a*) и $[Fe(CO)_4\{(AsC_6F_5)_2\}]$ (*б*). В (*a*) расстояние между двумя концевыми атомами As составляет 0,289 нм, что предполагает некоторое «остаточное взаимодействие», но не прямую σ-связь

при тех же условиях дают кристаллы $[Mo_2(CO)_6$-μ-$\{\eta^4$-*катена*-$(AsPr^n)_8\}]$. Молекулярные структуры были определены при помощи рентгеноструктурного анализа и показаны на рис. 13.21 [104]. В первом случае каждый атом Cr 6-координированный, а кольцо As_9 является гексагапто-лигандом, отдающим три пары электронов каждому атому хрома. Во втором случае атом As на каждом конце цепочки As_8 соединяет два атома Mo, тогда как каждый из двух центральных атомов As присоединен к одному атому Mo, кроме того имеется одна связь Mo–Mo. Комплексы *цикло*-As_8 с циклопентадиенилами ниобия также были синтезированы [105]; следует отметить, что этот лиганд «изоэлектронен» циклооктатетраену C_8H_8. Эта аналогия сохраняется и для меньших колец; комплексы *цикло*-As_n известны для As_3, As_4, As_5^-, As_6 и As_7^- (аналог норборнадиена), а также для *цикло*-As_8^{8-} (аналог S_8 в форме короны).

Некоторые из соединений, упомянутых в предыдущем разделе, могут считаться гетероядерными кластерными соединениями, поэтому удобно рассмотреть здесь другие подобные гетероядерные кластерные частицы, прежде чем обсуждать соединения, в которых присутствуют гомоядерные кластеры из атомов элементов 15-й группы. Соединения, структурно родственные кластеру As_4, включают полный ряд $[As_{4-n}\{Co(CO)_3\}_n]$, $n=0, 1, 2, 3, 4$. Нужно отметить, что атом As и группа $\{Co(CO)_3\}$ «изоэлектронны» в том смысле, что каждая частица требует трех дополнительных электронов для достижения устойчивой 8- или 18-электронной конфигурации соответственно. Желтые кристаллы $[As_3Co(CO)_3]$ получаются при нагревании $(MeAs)_5$ с $Co_2(CO)_8$ в гексане при 200 °C при высоком давлении CO [106]. Красное чувствительное к действию воздуха вещество $[As_2\{Co(CO)_3\}_2]$ (т. пл. −10 °C) образуется при взаимодействии $AsCl_3$ с $Co_2(CO)_8$ в тетрагидрофуране при более мягких условиях [107]. Замещение нескольких карбонильных групп третичными фосфинами также возможно при облучении ультрафиолетом. Типичные геометрические параметры приведены на рис. 13.22. В первом соединении группу η^3-*треугольно*-As_3 можно считать



а Cr–As 0,244 нм, As–As 0,244 нм

б Mo–As(1) 0,255 нм, Mo–As(4) 0,262 нм
Mo–Mo 0,310 нм, As–As 0,243 нм

Рис. 13.21. Строение $[Cr_2(CO)_6$-μ-{η^6-*цикло*-$(AsMe)_9$}] (*а*), $[Mo_2(CO)_6$-μ-{η^4-*катена*-$(AsPr^n)_8$}] (*б*). В обоих случаях алкильные группы, присоединенные к каждому атому As, опущены для ясности

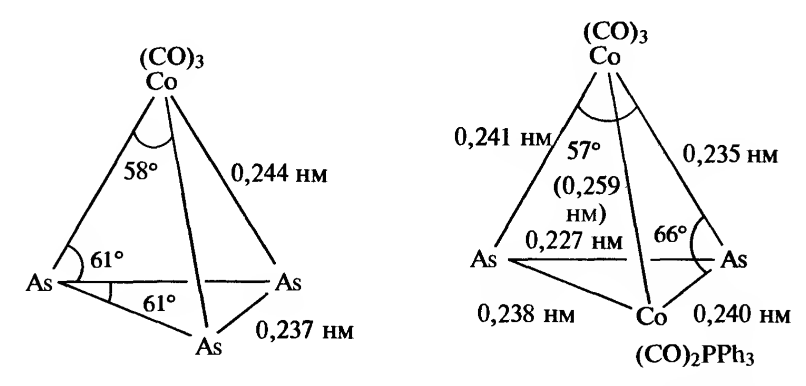


Рис. 13.22. Строение комплексов $[As_3Co(CO)_3]$ и $[As_2\{Co(CO)_3\}\{Co(CO)_2(PPh_3)\}]$

3-электронным донором по отношению к атому Co; во втором очень короткая связь As–As предполагает наличие кратного связывания, и структура сильно напоминает строение «изоэлектронного» ацетиленового комплекса $[\{Co(CO)_3\}_2PhC{\equiv}CPh]$ (т. 2, с. 273). Известны также и фосфорные аналоги, например комплексы песочного цвета или бесцветные $[M(\eta^3\text{-}P_3)L^*]$, где M = Co, Rh или Ir, а L^* — это «треногоподобный» лиганд трис(третичный фосфин) $MeC(CH_2PPh_2)_3$ [108] Подобным образом первый пример лиганда $\eta^2\text{-}P_2$, симметрично связанного с двумя атомами металла с образованием тетраэдрического кластера $\{P_2Co_2\}$, был определен рентгеноструктурным анализом в $[(\mu\text{-}P_2)\{Co(CO)_3\}\{Co(CO)_2(PPh)_3\}]$ [109]. Если μ-P_2 (или μ-As_2) заменить на μ-S_2 (или μ-Se_2), то изоэлектронные и изоструктурные кластеры могут быть получены путем замены атома Co атомом Fe, как, например, в $[(\mu\text{-}S_2)\{Fe(CO)_3\}_2]$ и $[(\mu\text{-}Se_2)\{Fe(CO)_3\}_2]$ (т. 2, с. 110).

Еще интереснее комплексы в виде двойного «сэндвича», в которых $\{\eta^3\text{-}P_3\}$ и $\{\eta^3\text{-}As_3\}$ играют роль симметричных мостиковых 3-электронных доноров. Так, As_4 реагирует с аква-ионами Co^{II} или Ni^{II} и трифосфановым лигандом $L^* = MeC(CH_2PPh_2)_3$ в смесях ТГФ/этанол/ацетон с образованием необычно устойчивого на воздухе темно-зеленого парамагнитного катиона $[L^*Co\text{-}\mu\text{-}(\eta^3\text{-}As_3)CoL^*]^{2+}$, геометрические параметры которого показаны на рис. 13.23 [110]. Структура родственного ему комплекса P_3 $[L^*\text{-}\mu\text{-}(\eta^3\text{-}P_3)NiL^*]^{2+}$ (полученного таким же способом с использованием белого P_4) очень похожа [111], расстояния P–P равны 0,216 нм (меньше, чем у P_4, 0,221 нм). В настоящее время установлено существование целого ряда комплексов с таким же структурным мотивом, отличающихся только числом валентных электронов в кластере; некоторые из них представлены в табл. 13.11 [111, 112]. Число валентных электронов во всех

Рис. 13.23. Строение катиона $[L^*Co\text{-}\mu\text{-}(\eta^3\text{-}As_3)CoL^*]^{2+}$

Таблица 13.11. Электронные конфигурации изоструктурного ряда комплексов, содержащих мостиковые лиганды η^3-P_3 и η^3-As_3 (L^* — это тридентатный третичный фосфин $MeC(CH_2PPh_2)_3$)

Комплекс (η^3-P_3)	Цвет	Число валентных электронов	Число неспаренных электронов	Число электронов на верхней *e*-орбитали	Цвет	Комплекс (η^3-As_3)
$[L^*_2Co_2(P_3)]^{3+}$	Ярко-зеленый	**30**	0	0		$[L^*_2Co_2(As_3)]^{3+}$
$[L^*_2Co_2(P_3)]^{2+}$		**31**	1	1	Темно-зеленый	$[L^*_2Co_2(As_3)]^{2+}$
$[L^*_2Co_2(P_3)]^{+}$		**32**	2	2		$[L^*_2Co_2(As_3)]^{+}$
$[L^*_2CoNi(P_3)]^{2+}$	Красно-коричневый	**32**	2	2		—
$[L^*_2Ni_2(P_3)]^{2+}$		**33**	1	3		$[L^*_2Ni_2(As_3)]^{2+}$
$[L^*_2Ni_2(P_3)]^{+}$	Темный	**34**	0	4		$[L^*_2Ni_2(As_3)]^{+}$

этих комплексах попадает в интервал 30–34, как было предсказано Р. Хоффманом с коллегами [113]. Сейчас известно много других типов кластеров, включающих разное число атомов элементов 15-й группы и атомов переходных металлов; эти соединения подробно рассмотрены в обзорах [114, 115].

Для сурьмы можно получить кластеры еще большего размера. Например, реакция $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ и $SbCl_3$ в пентане при 150 °C под давлением H_2/CO приводит к образованию черных кристаллов

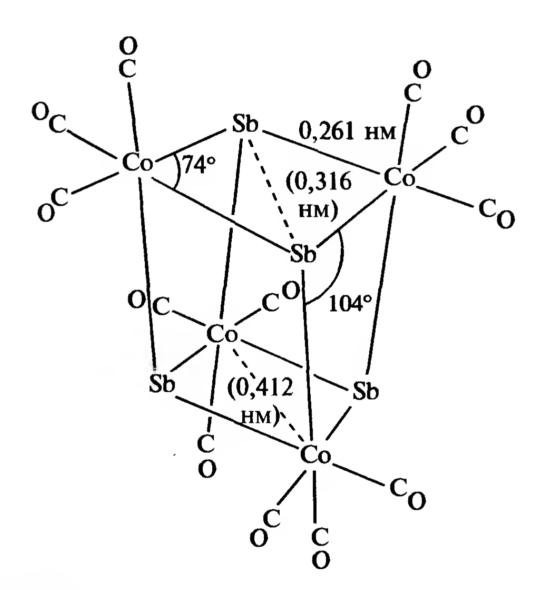


Рис. 13.24. Строение кубаноподобного смешанного кластерного комплекса $[Sb_4\{Co(CO)_3\}_4]$

$[Sb_4\{Co(CO)_3\}_4]$; обнаружено, что они имеют кубаноподобную структуру, причем атомы Sb и Co находятся в чередующихся вершинах сильно искаженного куба (рис. 13.24) [116].

Помимо рассмотренных выше гетероядерных кластеров As, Sb и Bi образуют и гомоядерные кластеры. Мы уже видели, что фосфиды щелочноземельных металлов $M_3^{II}P_{14}$ содержат кластер $[P_7]^{3-}$, изоэлектронный и изоструктурный P_4S_3; были также синтезированы аналогичные кластеры $[As_7]^{3-}$ и $[Sb_7]^{3-}$. Так, при нагревании мышьяка с металлическим барием при 800 °C были получены черные блестящие призмы Ba_3As_{14}, изотипичные Ba_3P_{14}; они содержали $[As_7]^{3-}$, геометрические параметры которого показаны на рис. 13.25,*а* [117]. Когда растертые в порошок NaSb или $NaSb_3$ обрабатывали криптандом $[N(C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4)_3N]$ (с. 101) в сухом этилендиамине, был получен раствор глубокой коричневой окраски, из которого были выделены коричневые иглы $[Na(crypt)^+]_3[Sb_7]^{3-}$ с анионом, подобным $[As_7]^{3-}$ (C_{3v}), расстояния Sb–Sb составили 0,286 нм (основание), 0,270 нм (сторона) и 0,278 нм («шапка») [118].

Изоструктурные нейтральные молекулярные кластеры можно получить заменой трех атомов S или трех атомов Se в P_4S_3 или As_4Se_3 на PR или AsR, а не P^- или As^-. Например, реакция сплава Na/K с белым фосфором и Me_3SiCl в моноглиме привела к образованию P_7R_3, $P_{14}R_4$ и $P_{13}R_5$. Подобным образом Cs_3P_{11} и Rb_3As_7 реагируют с

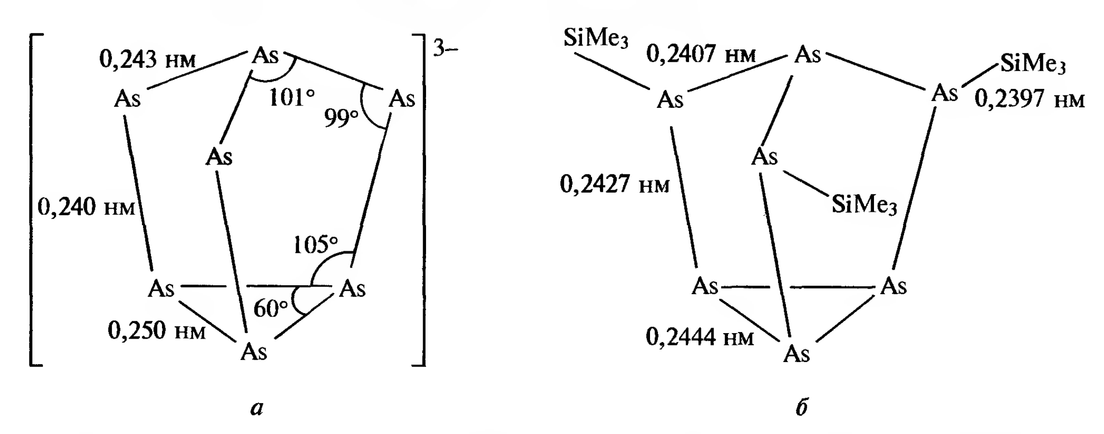


Рис. 13.25. Строение аниона As_7^{3-}, изоэлектронного As_4Se_3 (с. 541) (*а*). Последовательность расстояний As–As (основание > «шапка» > сторона) типична для таких кластерных анионов, но она меняется на последовательность основание > сторона > «шапка» для нейтральных комплексов типа $As_7(SiMe_3)_3$ (*б*)

Me_3SiCl в толуоле с образованием ярко-желтых кристаллических соединений $P_{11}(SiMe_3)_3$ и $As_7(SiMe_3)_3$, причем с хорошими выходами. Последнее соединение устойчиво к действию воздуха и влаги в течение нескольких часов; его структура показана на рис. 13.25,*б* [119]. Другие примеры — это As_{11}^{3-} [120] и Sb_{11}^{3-} [121], оба имеют структуру, показанную на рис. 13.26,*а*. Она очень похожа на строение частицы P_{11}^{3-} (см. рис. 12.11,*г*); симметрия этих ионов приблизительно D_3, с восьмью 3-координированными атомами As(Sb), образующими двухшапочную скрученную треугольную призму с «талией» из трех 2-координированных мостиковых атомов. Родственный анион As_{22}^{4-} включает две такие единицы $\{As_{11}\}$, соединенные за счет связи между двумя экваториальными атомами на «талии» (рис. 13.26,*б*) [122]. Были получены и многие другие гомоядерные и гетероядерные кластеры, примерами могут служить $[As_7Se_4]^{3-}$ [123], $[As_{10}Te_3]^{2-}$ [124] и $[As_{11}Te]^{3-}$ [125]. Они синтезированы соответственно восстановлением As_4Se_4 при помощи $K/C_2H_4(NH_2)_2$ в присутствии $[Ph_4P]Br$, окислением полиарсенидов теллуром (или восстановлением As_2Te_3 при помощи K) и взаимодействием сплава $K_{1,6}As_{1,6}Te$ с криптандовым лигандом в этилендиамине.

Во всех кластерных соединениях, обсуждавшихся выше, достаточно электронов для образования двухцентровых двухэлектронных связей между каждой парой соседних атомов. Однако это не так для катионных частиц висмута, которые рассматриваются ниже; их можно считать «электронодефицитными». Уникальное свойство $Bi/BiCl_3$ образовывать многочисленные соединения в низкой степени окисления в присутствии подходящих комплексных анионов уже упоминалось (с. 527); катионные частицы, приведенные в табл. 13.12, были точно идентифицированы.

Структура трех последних кластерных катионов показана на рис. 13.27. При обсуждении структуры и связи в этих кластерах следует отметить, что

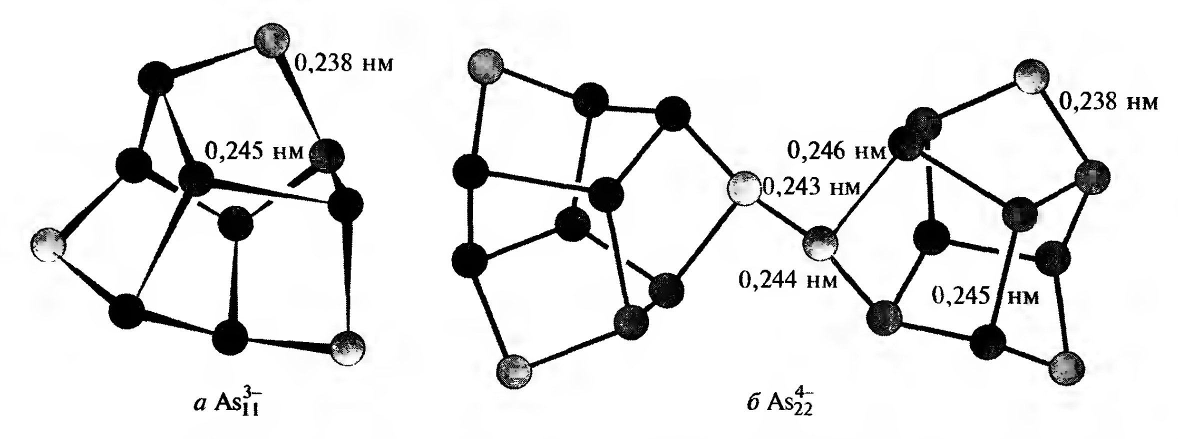


Рис. 13.26. Строение аниона As_{11}^{3-} (*а*); обратите внимание, что расстояния As–As (включающие три 2-координированных атома As) значительно короче, чем расстояния между пáрами 3-координированных атомов As. Строение аниона As_{22}^{4-}, т.е. $[As_{11}–As_{11}]^{4-}$ (*б*) (см. текст)

Таблица 13.12. Катионные кластеры висмута

Катион	Формальная степень окисления	Строение кластера	Точечная группа симметрии
Bi^+	1,00	–	–
Bi_3^+	0,33	Треугольник	D_{3h}
Bi_5^{3+}	0,60	Тригональная бипирамида	D_{3h}
Bi_8^{2+}	0,25	Квадратная антипризма	D_{4h}
Bi_9^{5+}	0,56	Трехшапочная тригональная призма	C_{3h} (~D_{3h})

$Bi^+(6s^26p^2)$ может отдать два *p*-электрона на связывание в скелете, точно так же как {BH} отдает 2 электрона на скелетные связи в боранах (с. 156). Отсюда, с использованием теории, разработанной для боранов, можно видеть, что $[B_nH_n]^{2-}$ электронно эквивалентен $(Bi^+)_n^{2-}$, т.е. $[Bi_n]^{n-2}$. Это объясняет стехиометрию Bi_3^+ и Bi_5^{3+} и заставляет предположить существование более крупных кластеров Bi_8^{6+} и Bi_9^{7+}. Однако эти заряды очень велики и, вероятно, низшая несвязывающая орбиталь в $(Bi^+)_n^{2-}$ также будет занята. Для $(Bi^+)_8^2$ это орбиталь e_1, которая может принять четыре электрона, тем самым снижая заряд с Bi_8^{6+} до Bi_8^{2+}, что и наблюдалось. В $(Bi^+)_9^{2-}$ низшая несвязывающая орбиталь — это a_2'', которая может принять два электрона, таким образом снижая заряд с Bi_9^{7+} до Bi_9^{5+}, что и наблюдалось [126]. Следует также отметить, что Bi_5^{3+} изоэлектронен Sn_5^{2-} и Pb_5^{2-} (с. 370); все эти пятиатомные частицы содержат 12 валентных электронов (без учета «инертных» s^2-электронов на каждом атоме), т.е. $n+1$ пар ($n=5$), следовательно, по правилам Уэйда они должны иметь *клозо*-структуру (с. 158).

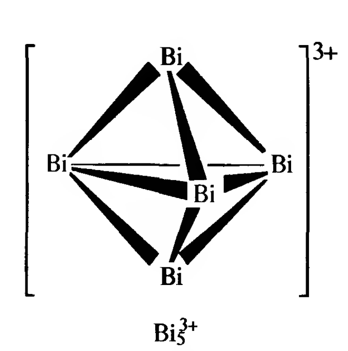
Ион Bi_9^{5+} был открыт в 1963 г. в результате работы А. Гершафта и Дж. Корбетта по исследованию структуры черного субгалогенида «BiCl» (с. 526) и впоследствии был также найден в $Bi_{10}HfCl_{18}$ [32]. Диамагнитное соединение $Bi_5(AlCl_4)_3$ было получено в реакции $BiCl_3/AlCl_3$ со стехиометрическим количеством Bi в расплавленном $NaAlCl_4$ (т. пл. 151 °C) [128]. С избытком висмута в тех же условиях образуется соединение $Bi_8(AlCl_4)_2$. Позднее было обнаружено, что AsF_5 и другие пентафториды окисляют Bi в жидком SO_2 сначала до Bi_8^{2+}, а затем до Bi_5^{3+} [129]:

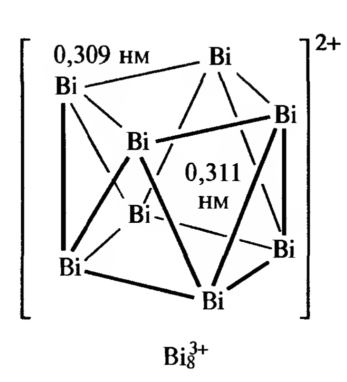
$$10Bi + 9AsF_5 \xrightarrow{SO_2} 2Bi_5(AsF_6)_3 \cdot 2SO_2 + 3AsF_3$$
(ярко-желтый)

13.3.7. Другие неорганические соединения

Способность образовывать устойчивые соли оксокислот, такие как сульфаты, нитраты, перхлораты и т.д., увеличивается в ряду As ≪ Sb < Bi. As^{III} недостаточно основен, чтобы можно было выделить соли оксокислот, хотя считается, что такие частицы, как $[As(OH)(HSO_4)_2]$ и $[As(OH)(HSO_4)]^+$, существуют в безводных растворах As_2O_3 в H_2SO_4. В олеуме могут присутствовать такие частицы, как $[As(HSO_4)_3]$, $[\{(HSO_4)_2As\}_2O]$ и $[\{(HSO_4)_2As\}_2SO_4]$. Напротив, $Sb_2(SO_4)_3$ может быть выделен, как и гидраты $Bi_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ и двойной сульфат $KBi(SO_4)_2$, хотя все они легко гидролизуются до основных солей.

Пентагидрат $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ может быть закристаллизован из растворов оксида или карбоната Bi^{III} в концентрированной HNO_3. Разбавление приводит к осаждению основной соли $BiO(NO_3)$. При попытке провести термическую дегидратацию образуются комплексные оксокатионы; предполагается, что протекают следующие реакции:





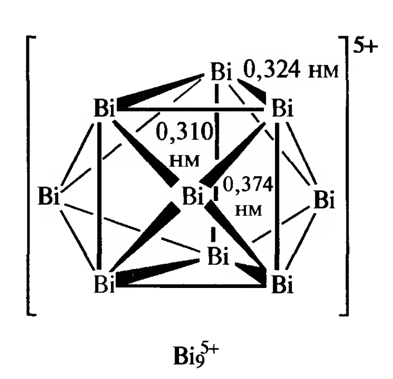


Рис. 13.27. Строение катионных кластеров Bi_m^{n+}. Размеры, указанные для Bi_9^{5+}, получены по результатам рентгеноструктурного анализа $[(Bi_9^{5+})(Bi^+)(HfCl_6^{2-})_3]$; соответствующие средние расстояния для Bi_9^{5+} в $BiCl_{1,167}$, т.е. $[(Bi_9^{5+})_2(BiCl_5^{2-})_4 \cdot (Bi_2Cl_8^{2-})]$ равны 0,310, 0,320 и 0,380 нм соответственно. Квадратно-антипризматическое строение Bi_8^{2+} было установлено рентгеноструктурным исследованием $Bi_8[AlCl_4]_2$ [127]

$$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O \xrightarrow{50-60\,^\circ C} [Bi_6O_6]_2(NO_3)_{11}(OH) \cdot 6H_2O \xrightarrow{77-130\,^\circ C} [Bi_6O_6](NO_3)_6 \cdot 3H_2O \xrightarrow{400-450\,^\circ C} \alpha\text{-}Bi_2O_3$$

Ион $[Bi_6O_6]^{6+}$ — это дегидратированная форма иона $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ (с. 536). Обработка пентагидрата соединением N_2O_4 дает аддукт, который разлагается при нагревании до оксид-нитратов:

$$Bi(NO_3)_3 \cdot N_2O_4 \xrightarrow{200\,^\circ C} Bi_2O(NO_3)_4 \xrightarrow{415\,^\circ C} Bi_4O_5(NO_3)_2$$

N_2O_5 также приводит к образованию аддукта 1 : 1, структуру которого можно представить в виде $[NO_2]^+[Bi(NO_3)_4]^-$. Висмут реагирует с NO_2 в диметилсульфоксиде с образованием сольвата $Bi(NO_3)_3 \cdot 3Me_2SO$, тогда как сурьма дает основную соль $SbO(NO_3) \cdot Me_2SO$. $Bi(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$ растворяется в воде с образованием комплексных полимерных оксокатионов типа $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ (с. 536).

Первый устойчивый арсазен (темно-красный ArN(H)As=NAr, т. пл. 173 °C, Ar=$C_6H_2Bu^t_3$-2,4,6) и его оранжевый P-аналог (т. пл. 203 °C) были получены обработкой $AsCl_3$ (или PCl_3) с помощью Li[NHAr]; рентгеноструктурное исследование показало, что длина связи As–N составляет 0,175 нм, связи As=N 0,171 нм, а угол N–As–N равен 98,9° (ср. с 0,163 нм, 0,157 нм и 0,1038° для системы N–P=N) [130]. Первый 2-координированный иминоарсин (содержащий двойную связь As=N) был получен реакцией AsH_3 с O-нитрозобис(трифторметил)гидроксиламином при комнатной температуре; он был выделен в виде летучего твердого вещества белого цвета при –86 °C [131]:

$$AsH_3 + (CF_3)_2NONO \longrightarrow (CF_3)_2NON{=}AsH + H_2O$$

Описания многочисленных веществ, содержащих связи Sb–N и Bi–N, также начинают появляться в литературе, например:

а) *цикло*-трифосфазен, в котором один атом заменен на атом Sb $\overline{NPX_2NPX_2NSb}(OOCMe)_2$, был получен в виде чувствительного к действию влаги твердого вещества белого цвета, причем 4-координированный атом Sb имеет окружение в виде псевдо-тригональной бипирамиды с неподеленной парой электронов в плоскости N_2Sb [132];

б) азастибакубановое кластерное соединение $(MeNSbCl_3)_4$, которое было получено с хорошим выходом в виде светло-желтых кристаллов при реакции $SbCl_5$ с $MeNR_2$ (R = $SiMe_3$) в стехиометрическом соотношении [133];

в) амид висмута $Bi(NPh_2)_3$; рентгеноструктурные исследования оранжевых кристаллов показали, что Bi имеет пирамидальную координацию, длина связи Bi–N равна 0,220 нм (средн.), а угол N–Bi–N равен 97° (средн.) [134].

13.3.8. Металлоорганические соединения [2, 6, 15, 16, 135–139]

Все три элемента образуют широкий спектр металлоорганических соединений как в степени окисления +3, так и +5; причем, как правило, соединения As более устойчивы, а соединения Bi менее устойчивы, чем их Sb-аналоги. Например, средние значения энергии диссоциации связи $\bar{D}$(M – Me) (кДж · моль$^{-1}$) составляют 238 для $AsMe_3$, 224 для $SbMe_3$ и 140 для $BiMe_3$. Для аналогичных соединений MPh_3 эти значения равны 280, 267 и 200 кДж · моль$^{-1}$ соответственно, что еще раз подтверждает тот факт, что связь M–C становится слабее в ряду As > Sb > Bi. Сравнение с фосфорорганическими соединениями (с. 504) также вполне уместно. В большинстве соединений «металлы» 3-, 4-, 5- или 6-координационны, хотя известно несколько соединений с кратными связями, в которых «металлы» имеют КЧ 2. Поскольку число изученных соединений очень велико, в данном разделе обсуждаются только некоторые наиболее характерные типы структур.

Органические производные As^{III}

Первое 1-координационное органическое соединение мышьяка(III) RC≡As (R = 2,5,6-три(*трет*-бутил)фенил) было получено в 1986 г. в виде светло-желтых кристаллов с температурой плавления 114 °C [7].

Некоторые примеры 2-координационных мышьякорганических соединений (As^{III}) следующие:

As

Арсабензол

As

1-Арсанафталин

As

9-Арсаантрацен

Первым полученным соединением такого типа было неустойчивое вещество глубокого желтого цвета 9-арсаантрацен [140], однако в настоящее время стало возможным и получение термически устойчивого бесцветного арсабензола (арсенина); основной путь его получения — из 1,4-пентадиина [141]:

$$CH_2(C{\equiv}CH)_2 \xrightarrow{Bu_2SnH_2} C_5H_6SnBu_2$$

$$\xrightarrow{AsCl_3} \{C_5H_6AsCl\} \xrightarrow[\text{диазабициклоундецен}]{\text{ТГФ, нагревание}} C_5H_5As$$

AsC_5H_5 отчасти чувствителен к действию воздуха, но его можно перегонять; он устойчив к гидролизу слабой кислотой или основанием. При использовании такого же синтетического пути из PBr_3 был получен PC_5H_5 в виде бесцветной летучей жидкости (с. 506); $SbCl_3$ дает SbC_5H_5 в виде нерастворимого, хотя и весьма лабильного вещества, которое быстро полимеризуется при комнатной температуре; из $BiCl_3$ получается BiC_5H_5, который можно обнаружить только спектроскопическими методами с использованием химических ловушек [141, 142]. Арсанафталин — это чувствительное к действию воздуха желтое маслоподобное вещество [143]. Известны также комплексы некоторых из этих гетероциклов, например: $[Cr(\eta^6\text{-}C_5H_5As)_2]$ [144], $[Mo(\eta^6\text{-}C_5H_5As)(CO)_3]$ [145] и $[Fe(\eta^5\text{-}C_4H_4As)_2]$, т.е. диарсаферроцен [146].

Большинство мышьяк(III)органических соединений легко получается стандартными методами (с. 464), такими как обработка $AsCl_3$ реактивами Гриньяра, литийорганическими реактивами, алюминийорганическими соединениями или алкилгалогенидами натрия (реакция Вюрца). As_2O_3 может быть также использован в качестве исходного вещества, как показано на схеме на с. 553. AsR_3 и $AsAr_3$ широко используются в качестве лигандов в координационной химии [6]. Типичные примеры — четыре соединения $AsMe_{3-n}Ph_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$). Полидентатные лиганды также широко изучались, особенно хелатообразующий лиганд «*о*-фениленбис(диметиларсин)», т.е. 1,2-бис(диметиларсено)бензол, который может быть получен из какодиловой кислоты (диметиларсиновой кислоты) $Me_2AsO(OH)$ (ее саму получают, как показано на схеме на с. 553):

$$Me_2AsO(OH) \xrightarrow{Zn,\ HCl} Me_2AsH \xrightarrow{Na,\ ТГФ} NaAsMe_2$$

$$\xrightarrow[\text{ТГФ}]{1,2\text{-}Cl_2C_6H_4} 1,2\text{-}C_6H_4(AsMe_2)_2$$

Комплексы арсина особенно устойчивы в случае металлов класса *b* (мягких кислот Льюиса), т.е. Rh, Pd и Pt, и такие комплексы нашли важное применение в промышленности для гидрирования или гидроформилирования алкенов, олигомеризации изопрена, карбонилирования α-олефинов и т.д.

Галогеноарсины R_2AsX и дигалогеноарсины $RAsX_2$ лучше всего получать восстановлением соответствующих арсиновых кислот $R_2AsO(OH)$ или арсоновой кислоты $RAsO(OH)_2$ действием SO_2 в присутствии HCl или HBr и следовых количеств KI. Собственно восстановителем служит I^-, а образующийся I_2 в свою очередь восстанавливается с помощью SO_2. Фтороарсины лучше всего получать реакцией обмена хлорпроизводного с фторидом металла, например AgF. Интересен тот факт, что в соединении Ph_3AsI_2 рентгеноструктурный анализ показал присутствие 4-координированного атома As и практически линейной группы As–I–I с длиной связи As–I 0,264 нм, связи I–I 0,3005 нм и углом As–I–I 174,8° [147].

При гидролизе R_2AsX образуются арсинистые кислоты R_2AsOH или их ангидриды $(R_2As)_2O$. В альтернативном методе применяют реактив Гриньяра и As_2O_3; например, PhMgBr позволяет получить $(Ph_2As)_2O$. При гидролизе $RAsX_2$ образуются либо арсонистые кислоты $RAs(OH)_2$, либо их ангидриды $(RAsO)_n$. Последние являются не арсенозо-соединениями RAs=O, аналогичными нитрозо-соединениям (с. 416), а полимерами. Действительно, все эти соединения As^{III} содержат пирамидальный 3-координированный As, как и соединения, формально содержащие As^I, т.е. $(RAs)_n$ (они обсуждались на с. 544). Был также получен ряд соединений мышьяка(I) с КЧ 3 и плоской координацией атома As; они обсуждаются на с. 554.

Органические производные As^V

Среди соединений As^V следует отметить ряд $R_{5-n}AsX_n$ ($n = 0–5$), где R — алкильный или арильный заместитель. Так, $AsPh_5$ (т. пл. 150 °C) может быть получен

прямым взаимодействием LiPh с $[AsPh_4]I$, Ph_3AsCl_2 или с $Ph_3As{=}O$. Подобным образом был получен $AsMe_5$ — бесцветная подвижная летучая жидкость (т. пл. –6 °C) [148]:

$$Me_3AsCl_2 \xrightarrow[(-LiCl)]{LiMe} [AsMe_4]Cl \xrightarrow[(-LiCl)]{LiMe} AsM_5$$

Реакция проводится в Me_2O при –60 °C, чтобы избежать образования илида $Me_3As{=}CH_2$ (т. пл. 35 °C) путем отщепления CH_4. $AsMe_5$ разлагается при температуре выше 100 °C по одному из следующих путей:

$$AsMe_5 \xrightarrow{\Delta} C_2H_6 + AsMe_3$$

$$AsMe_5 \xrightarrow{\Delta} CH_4 + \{Me_3As{=}CH_2\} \longrightarrow AsMe_3 + (CH_2)_n$$

Он устойчив на воздухе и медленно гидролизуется:

$$AsMe_5 \xrightarrow{H_2O} [AsMe_4]OH + CH_4$$

$$AsMe_5 \xrightarrow{HCl} [AsMe_4]Cl + CH_4$$

Арильные аналоги намного более устойчивы.

Из четвертичных соединений арсония особенно важны метилтриарильные производные, так как они служат предшественниками илидов арсония, например:

$$[Ph_3AsMe]Br + NaNH_2 \xrightarrow{ТГФ} Ph_3As{=}CH_2 \text{ (т. пл. 74 °C)} + NaBr + NH_3$$

Такие илиды неустойчивы и реагируют с карбонильными соединениями с образованием как продукта реакции Виттига (с. 506), так и $AsPh_3$ и эпоксида. Однако эта чрезвычайно высокая реакционная способность иногда является преимуществом, так как илиды As часто реагируют с карбонильными соединениями, которые не взаимодействуют с илидами фосфора. Замещенные четвертичные арсониевые соединения также служат удобным источником органических гетероциклических арсанов; например, термолиз бромида 4-(1,7-дибромгептил)триметиларсония дает 1-арсабицикло-[3.3.0]октан:

$$[Br(CH_2)_3{-}CH(AsMe_3){-}(CH_2)_3Br]^+Br^- \xrightarrow{\Delta} \text{1-арсабицикло[3.3.0]октан} + 3MeBr$$

Арсоновые кислоты $RAsO(OH)_2$ — одни из наиболее важных мышьякорганических соединений. Алкиларсоновые кислоты в основном получают реакцией Мейера, в которой щелочной раствор As_2O_3 нагревают с алкилгалогенидом:

$$As(ONa)_3 + RX \xrightarrow{нагревание} NaX + RAsO(ONa)_2 \xrightarrow{подкисление} RAsO(OH)_2$$

Ариларсоновые кислоты могут быть получены из соли диазония реакцией Барта:

$$As(ONa)_3 + ArN_2X \longrightarrow NaX + N_2 + ArAsO(ONa)_2$$

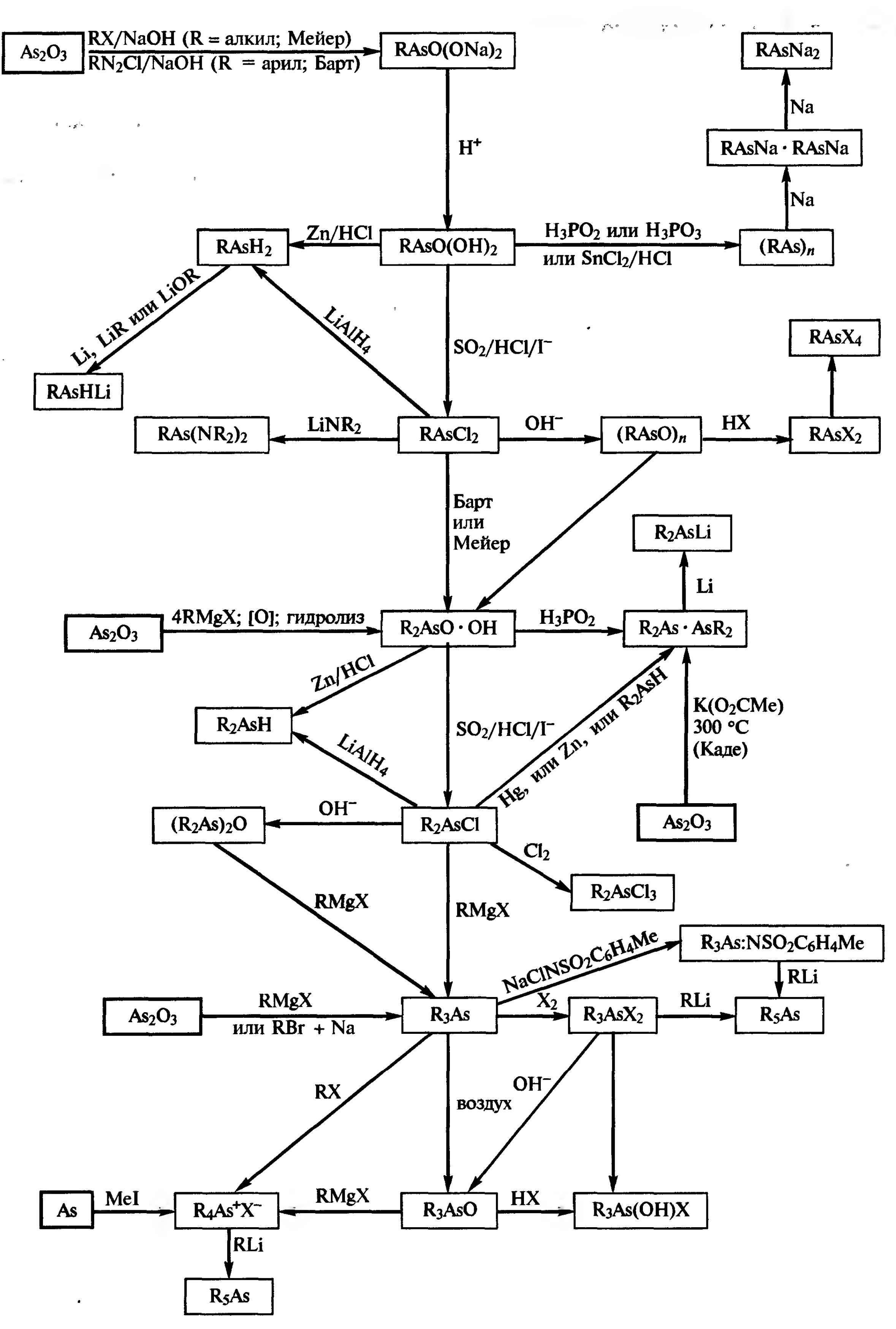
Подобные реакции алкил- или ариларсонитов приводят к образованию арсиновых кислот $R_2AsO(OH)$ и $Ar_2AsO(OH)$. Арсиноксиды получаются при щелочном гидролизе R_3AsX_2 (или Ar_3AsX_2) или окислением третичного арсина действием $KMnO_4$, H_2O_2 или I_2.

Физиологическое действие мышьяксодержащих соединений

В целом производные As^{III} более токсичны, чем производые As^{V}. Использование мышьяксодержащих органических веществ в медицине берет начало с 1905 г., когда Г. Томас открыл тот факт, что «атоксил» (впервые его получил А. Бешан в 1863 г.) способен вылечивать экспериментальный трипаносомоз (т.е. сонную болезнь). В 1907 г. П. Эрлих и А. Бертхейм показали, что «атоксил» на самом деле является 4-аминофенилгидроарсонатом натрия:

$$H_2N{-}C_6H_4{-}As(=O)(OH)ONa$$

Эта область систематически развивалась, особенно когда оказалось, что некоторые мышьяксодержащие вещества эффективны против сифилиса. В настоящее время такое их применение устарело,



Способы получения мышьякорганических соединений [137]

но мышьяксодержащие вещества до сих пор используются против амебной дизентерии и являются необходимыми для лечения последних неврологических стадий африканского трипаносомоза.

Сурьмаорганические и висмуторганические соединения

Сурьмаорганические и висмуторганические соединения близко родственны мышьякорганическим соединениям, но они не так хорошо изучены. Препаративные пути для их получения подобны, поэтому достаточно выбрать несколько соединений для коммментария или сравнения. MR_3 (и MAr_3) — бесцветные летучие жидкости или твердые вещества, имеющие, как и следовало ожидать, пирамидальное строение молекул. Некоторые свойства приведены в табл. 13.13. Как и предполагалось (с. 191), третичные стибины — намного более слабые лиганды, чем фосфины или арсины [6]. Третичные висмутины еще слабее: среди немногих координационных комплексов, о которых сообщалось в литературе, можно назвать следующие: $[Ag(BiPh_3)]ClO_4$, $Ph_3BiNbCl_5$ и $Ph_3BiM(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W).

Описано интересное 3-координационное сурьмаорганическое соединение, которое является первым примером тригонально-плоского окружения Sb^I [149]. Стибиниденовый комплекс $[PhSb\cdot\{Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}_2]$ был выделен в виде блестящих золотистых металлоподобных кристаллов (т. пл. 128 °C) при проведении реакции, катализируемой краун-эфирами:

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2MnSbPhI_2] + [(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_2]\cdot ТГФ \xrightarrow[\text{18-краун-6}]{\text{K, ТГФ}} [PhSb\{Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}_2] + 2KI + \dots$$

Структура показана на рис. 13.28,*а*: значения валентных углов и межатомных расстояний показывают, что мостиковая группа $\{PhSb^I\}$, по-видимому, стабилизирована π-взаимодействиями между Sb и Mn. Такой же путь ведет к образованию 3-координационных плоских органических арсинидиновых комплексов, которые также можно получить в результате такой последовательности реакций:

$$[Cr(CO)_6] \xrightarrow{PhAsH_2} [Cr(CO)_5(AsPhH_2)] \text{ (желтый)}$$

$$\xrightarrow{LiBu} [Cr(CO)_5(AsPhLi_2)] \text{ (оранжевый)}$$

$$\xrightarrow{\textit{цикло}\text{-}C_6H_{11}NCl_2} [\{Cr(CO)_5\}_2AsPh]$$

(темно-фиолетовый, т. пл. 104 °C)

Хлорпроизводное $[ClAs\{Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}_2]$ (блестящие черные кристаллы, т. пл. 124 °C) теперь можно получить намного проще прямым взаимодействием $AsCl_3$ с $[Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)]\cdot ТГФ$ [150].

Галогеностибины R_2SbX и дигалогеностибины $RSbX_2$ (R = алкил, арил) можно получить стандартными методами. Первые гидролизуются до соответствующих ковалентных молекулярных оксидов $(R_2Sb)_2O$, тогда как $RSbX_2$ переходят в высокополимерные «стибозо»-соединения $(RSbO)_n$. Стибоновые кислоты $RSbO(OH)_2$ и стибиновые кислоты $R_2SbO(OH)$ отличаются по строению от фосфоновых и фосфиновых кислот (с. 477) или арсоновых и арсиновых кислот (с. 551), так как являются высокомолекулярными веществами с неизвестной структурой. Вероятно, их лучше всего рассматривать как гидроксид-оксиды сурьмаорганических катионов Sb^V. Действительно, вся химия металлоорганических соединений Sb демонстрирует ее склонность к увеличению координационного числа посредством димеризации или полимеризации. Так, Ph_2SbF состоит из бесконечных цепей из псевдо-тригонально-бипирамидальных субъединиц, соединенных мостиками из атомов F, как показано на рис. 13.29 [151]. Соединение нельзя получить обычными методами фторирования Ph_2SbCl или фенилирования SbF_3, но можно получить в виде белого устойчивого на воздухе кристаллического твердого вещества (т пл. 154 °C) посредством следующей серии превращений:

$$PhSiCl_3 \xrightarrow[\text{(безводн.)}]{SbF_3,\ 80\ °C} PhSiF_3 \xrightarrow{NH_4F(aq)} [NH_4]_2[PhSiF_5] \xrightarrow{SbF_3(aq)} Ph_2SbF$$

Таблица 13.13. Некоторые физические свойства MMe_3 и MPh_3

Свойство	$AsMe_3$	$SbMe_3$	$BiMe_3$	$AsPh_3$	$SbPh_3$	$BiPh_3$
Т. пл., °C	−87	−62	−86	61	55	78
Т. кип., °C	50	80	109	–	–	–
Угол связи у атома M	96°	–	97°	102°	–	94°
Средняя энергия связи M–C, кДж·моль$^{-1}$	229	215	143	267	244	177

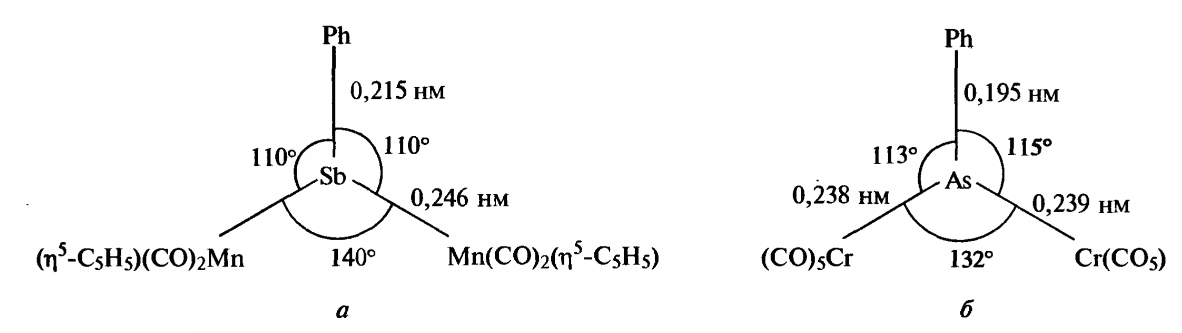


Рис. 13.28. Плоские структуры $[PhSb\{Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}_2]$ (*а*) и $[PhAs\{Cr(CO)_5\}_2]$ (*б*). Обратите внимание на относительно короткие связи Sb–Mn и As–Cr

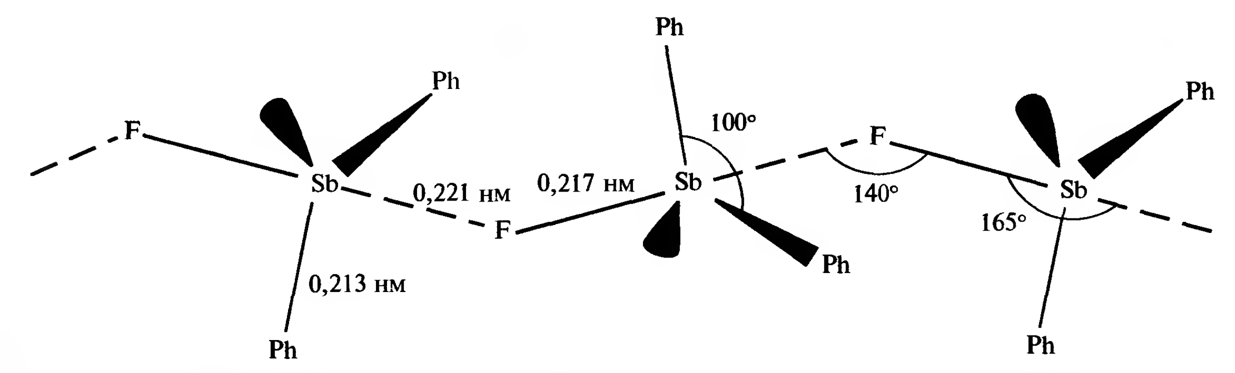


Рис. 13.29. Структура Ph_2SbF_2, демонстрирующая полимерные цепи из псевдо-тригонально-бипирамидальных единиц, сочлененных апикальными вершинами $\{Ph_2FSb\cdots F\}$

В растворах (в CH_2Cl_2, $CHCl_3$, C_6H_6) Me_2SbCl_3 мономерен с экваториальными метильными группами (C_{2v}), а в твердом состоянии образует димеры, соединенные мостиками из атомов Cl с метильными группами в *транс*-положении (D_{2h}) [152]:

Подобная структура с мостиками Cl была установлена методом рентгеноструктурного анализа для Ph_2SbCl_3 [153].

Пентафенилсурьма $SbPh_5$ (т. пл. 171 °С) привлекла большое внимание как первый известный пример молекулы элемента основной группы с 10 валентными электронами, которая имеет геометрию квадратной пирамиды, а не обычную в этих случаях тригонально-бипирамидальную структуру (какая была обнаружена в PPh_5 и $AsPh_5$) [154, 155]. Теперь известно, что $BiPh_5$ имеет геометрию квадратной пирамиды (см. ниже), как и *анион* $InCl_5^{2-}$ (с. 227). $SbPh_5$ удобнее всего получать в виде бесцветных кристаллов из $SbPh_3$ путем хлорирования с образованием Ph_3SbCl_2, а затем реакцией последнего с LiPh:

$$Ph_3SbCl_2 + 3LiPh \longrightarrow 2LiCl + Li[SbPh_6]$$

$$\xrightarrow{H_2O} LiOH + C_6H_6 + SbPh_5$$

Структура, показанная на рис. 13.30,*а*, основана на слегка искаженной квадратно-пирамидальной координации атома Sb (C_{2v} вместо C_{4v}), причем углы $C_{верш}$–Sb–$C_{осн}$ равны 98,3° и 105,4° [155]. По данным колебательной спектроскопии можно предположить, что молекула сохраняет квадратно-пирамидальную структуру даже в растворе, так что это строение не является лишь следствием сил, действующих при упаковке кристалла. Циклопропильный аналог желтого цвета $Sb(C_3H_5)_5$, по-видимому, имеет ту же геометрию [156], тогда как сольват $SbPh_5 \cdot {}^1/_2C_6H_{12}$ и *п*-толильное производное $Sb(4\text{-}MeC_6H_4)_5$ имеют практически неискаженные структуры тригональных бипирамид [157].

$BiPh_5$ — еще более замечательное соединение. Оно не только состоит из квадратно-пирамидальных молекул (рис. 13.30,*б*), но еще и ярко окрашенно. Его можно получить в виде фиолетовых кристаллов прямым взаимодействием Ph_3BiCl_2 с двумя молями LiPh в эфире при −75 °С [158]. Цвет

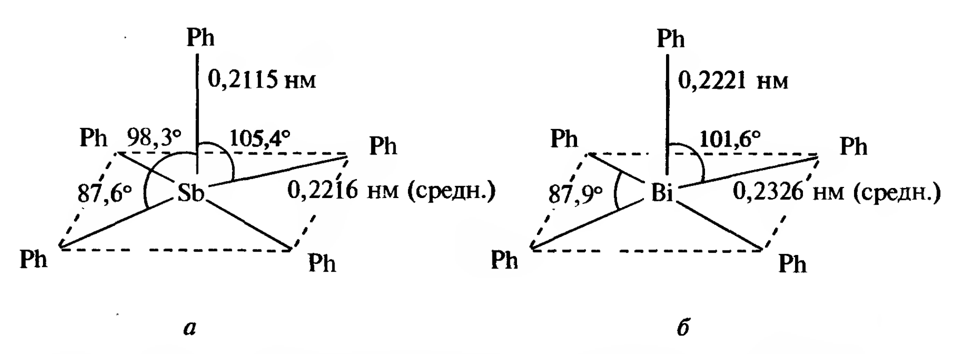


Рис. 13.30. Геометрия молекулы $SbPh_5$ — слегка искаженная квадратная пирамида [155] (*а*). Похожие результаты получены при −96 °C для $BiPh_5$ — несколько более правильная квадратная пирамида [159] (*б*)

сохраняется в растворе и обусловлен слабой широкой полосой поглощения в зелено-желтой области ($\lambda_{max} = 532$ нм, $\lg \varepsilon = 2{,}4$) [159]. Замещение в фенильном кольце меняет цвет и также может изменить структуру, например [160]: $[BiPh_3(2\text{-}FC_6H_4)_2]$ имеет структуру квадратной пирамиды, *о*-фторфенильные группы расположены в основании в *транс*-положении, кристаллы имеют фиолетовый цвет, но раствор — красноватый; тогда как $[Bi(4\text{-}MeC_6H_4)_3 \cdot (2\text{-}FC_6H_4)_2]$ имеет геометрию тригональной бипирамиды с аксиальными фторфенильными группами; он образует желтые кристаллы, но растворы опять же красноватые. Структуры и цвет интерпретированы на базе релятивистских эффектов, которые понижают энергию НСМО (нижней свободной молекулярной орбитали) a_1 в структуре C_{4v} [161].

Пентаметильное соединение $SbMe_5$ удивительно устойчиво, если учесть трудность получения $AsMe_5$ и $BiMe_5$; оно плавится при −19 °C и кипит при 127 °C, не воспламеняется на воздухе, хотя быстро окисляется и гидролизуется водой. Оно напоминает $SbPh_5$ взаимодействием с LiMe (LiPh) с образованием $Li^+[SbR_6]^-$ и реакцией с BPh_3, которая приводит к $[SbR_4]^+[RBPh_3]^-$.

Органические соединения висмута(V) в основном такие же, как и их мышьяковые и сурьмяные аналоги, но они менее устойчивы и их известно не так много; например, $[BiR_4]X$ и R_3BiX_2 известны, а R_2BiX_3 или $RBiX_4$ — нет, тогда как для P, As и Sb известны все четыре класса соединений. Точно так же не известно ни одного соединения пентаалкилвисмута, хотя, как отмечалось выше, были получены $BiPh_5$ и его производные. $BiPh_5$ самопроизвольно разлагается в течение нескольких дней при комнатной температуре и легко реагирует с HX, X_2 или даже BPh_3, при этом отщепляется один фенильный заместитель и образуются четвертичные соединения висмута $[BiPh_4]X$ и $[BiPh_4][BPh_4]$; последнее соединение (т. пл. 228 °C) — наиболее устойчивая из известных на сегодняшний день солей висмутония.

Литература

1 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements,* Chap. 3, pp. 91–119, Journal of Chemical Education, Easton, Pa, 1956.
2 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Vol. 3, Wiley, New York, 1992; Arsenic and arsenic alloys (pp. 624–633); Arsenic compounds (pp. 633–659); Antimony and antimony alloys (pp. 367–381); Antimony compounds (pp. 382–412); Bismuth and bismuth alloys (Vol. 4, 1992, pp. 237–245); Bismuth compounds (pp. 246–270).
3 R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751–767 (1976).
4 J. Donohue, *The Structure of The Elements*, Wiley, 1974, 436 pp.
5 H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 33–51 (1981).
6 C.A. McAuliffe (ed.), *Transiton Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*, Macmillan, London, 1973, 428 pp.
7 G. Märkl, H. Sejpka, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 264 (1986).
8 B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 197–198 (1981).
9 A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1529–1530 (1988).
10 N.W. Alcock, M. Ravindran, G.R. Willey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1063–1065 (1989).
11 P.K. Bharadwaj, A.M. Lee, S. Mandal, B.W. Skelton, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **47**, 1799–1803 (1994).
12 C.A. Stewart, J.C. Calabrese, A.J. Arduengo, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3397–3398 (1985).
13 J.L. Vidal, *Inorg. Chem.*, **20**, 243–249 (1981).
14 J.L. Vidal, J.M. Troup, *J. Organometallic Chem.*, **213**, 351–363 (1981).
15 C.A. McAuliffe, A.G. Mackie, *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Ellis Horwood, Chichester, 1990, 350 pp.
16 J.D. Smith, Chap. 21 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 547–683, Pergamon Press, Oxford, 1973.
17 F. Hulliger, *Struct. Bond.*, **4**, 83–229 (1968). (Исчерпывающий обзор с 532 ссылками.)
18 R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, H. Härtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 753–756 (1994).
19 S. Nagase, S. Susuki, T. Kurakake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1724–1726 (1990).
20 D.S. Payne, Chap. 8 in T.C. Waddington (ed.), *Nonaqueous Solvent Systems*, pp. 301–325, Academic Press, London, 1965.
21 E.C. Baughan, Chap. 5 in J.J. Lagowski (ed.), *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Vol. 4, pp. 129–165, Academic Press, London, 1976.

22 K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **15**, 377–378 (1976).
23 J. Köhler, A. Simon, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **575**, 55–60 (1989).
24 T.K. Davies, K.C. Moss, *J. Chem. Soc.*, (A), 1054–108 (1970).
25 A.J. Edwards, P. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1376–1377 (1971).
26 R. Minkwitz, J. Nowicki, H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **596**, 93–98 (1991).
27 R. Minkwitz, H. Prenzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 103–107 (1987).
28 T. Klapötke, J. Passmore, E.G. Awere, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1426–1427 (1988).
29 J.G. Ballard, T. Birchall, D.R. Slim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 62–65 (1979) (и ссылки из этой статьи).
30 A. Hershaft, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **2**, 979–985 (1963).
31 E.V. Dikarev, B.A. Popovkin, A.V. Shevelkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **612**, 118–122 (1992).
32 R.M. Friedman, J.D. Corbett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 422–423 (1971).
33 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия.* В 3-х т. Пер. с англ. Т. 2, сс. 648–652, 657–662. — М.: Мир, 1987.
34 G.R. Willey, M.T. Lakin, M. Ravindran, N.W. Alcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 271–272 (1991).
35 E. Hough, D.G. Nicholson, A.K. Vasudevan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 427–430 (1987).
36 R. Garbe, B. Vollmer, B. Neumuller, J. Pebler, K. Denicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 272–276 (1993).
37 A. Schier, J.M. Wallis, G. Muller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 757–759 (1986).
38 W. Clegg, N.A. Compton, R.J. Errington, N.C. Norman, *Polyhedron*, **6**, 2031–2033 (1987). См. также W. Clegg, N.A. Compton, R.J. Errington, G.A. Fisher, C.R. Hockless, N.C. Norman, A.G. Orpen, *Polyhedron*, **10**, 123–126 (1991).
39 W.S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1172–1174 (1987).
40 U. Müller, H. Sinnino, *ibid.*, **28**, 185–186 (1989).
41 C.A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1241–1242 (1988).
42 M.G.B. Drew, P.P.K. Claire, G.R. Willey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 215–218 (1988).
43 S. Pohl, W. Saak, D. Hasse, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 467–468 (1987).
44 S. Pohl, W. Saak, P. Mayer, A. Schmidpeter, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 825 (1986).
45 S. Pohl, R. Lotz, W. Saak, D. Haase, *ibid.*, **28**, 344–345 (1989).
46 C.J. Camalt, N.C. Norman, L.J. Farrugia, *Polyhedron*, **12**, 2081–2090 (1993).
47 W. Clegg, N.C. Norman, N.L. Pickett, *ibid.*, **12**, 1251–1252 (1993).
48 H. Krautschied, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1559–1564 (1994).
49 E. Shustorovich, P.A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4090–4095 (1979). B.M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York, 1979, 240 pp.
50 D.E. McKee, N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, **12**, 2738–2740 (1973).
51 G.S.H. Chen, J. Passmore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 559 (1973).
52 A.J. Edwards, G.R. Jones, *J. Chem. Soc., A,* 2318–2320 (1971).
53 A.J. Edwards, R.J.C. Sills, *J. Chem. Soc., A*, 942–945 (1971).
54 R.J. Gillesphie, D.R. Slim, J.E. Vekris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 971–974 (1977).
55 W.A.S. Nandana, J. Passmore, P.S. White, C.-M. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989–1998 (1987).
56 R. Minkwitz, J. Nowicki, H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **605**, 109–116 (1991).
57 A.J. Edwards, D.R. Slim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 178–179 (1974).
58 D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 391–392 (1988).
59 R.J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 202–209 (1968).
60 G.A. Olah, A.M. White, D.H.O'Brien, *Chem. Rev.*, **70**, 561–591 (1970).
61 G.A. Olah, G. K.S. Prakash, J. Sommer, *Science*, **206**, 13–20 (1979).
62 G.A. Olah, G. K.S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, 1985, 371 pp.
63 T.A.O'Donnell, *Superacids and Acidic Melts as Inorganic Chemical Reaction Media*, VCH, New York, 1992, 243 pp.
64 G.A. Olah, *Aldrichimica Acta*, **6**, 7–16 (1973).
65 G.A. Olah, D.G. Parker, Y. Yoneda, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 909–931 (1978). См. также Chapters 1 and 7 in G.A. Olah, G.K.S. Prakash, R.E. Williams, L.D. Field, K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, 1987, 311 pp.
66 G.A. Olah, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **34**, 1393–1405. (Nobel Lecture.)
67 K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **15**, 766–767 (1976).
68 Я.П. Куценко, *Кристаллография*, **24**, 608–610 (1979).
69 M. Hall, D.B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1134–1135 (1979).
70 A.L. Rheingold, A.G. Landers, P. Dahlstrom, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 143–144 (1979).
71 W. Haase, *Acta Cryst.*, **B30**, 1722–1727 (1974).
72 W. Haase, *Acta Cryst.*, **B30**, 2508–2510 (1974).
73 W. Haase, *Acta Cryst.*, **B30**, 2465–2469 (1974).
74 W. Haase, *Chem. Ber.*, **107**, 1009–1018 (1974).
75 B. Sundvall, *Inorg. Chem.*, **22**, 1906–1912 (1983).
76 R. Hoppe, R. Hübenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **576**, 159–178 (1989).
77 M. Bortz, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1446–1454 (1993).
78 M. Bortz, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **612**, 113–117 (1992).
79 A.K. Brisdon, R.A. Gomme, J.S. Ogden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2725–2730 (1986).
80 M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **16**, 214 (1977).
81 C. Greaves, S. M.A. Katib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1828–1829 (1987).
82 H.J. Whitfield, *J. Chem. Soc.* (A), 1800–1803 (1970); 1737–1738 (1973).
83 B.H. Christian, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **20**, 3410–3420 (1981).
84 E.J. Porter, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1347–1349 (1972).
85 A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **419**, 176–184 (1976).
86 H.J. Whitfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1740–1742 (1973).
87 W. Lauer, M. Becke-Goehring, K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **371**, 193–200 (1969).
88 H. Brunner, H. Kauermann, B. Nuber, J. Wachter, M.L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 557–558 (1986) (и ссылки из этой статьи).
89 U. Müller et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **557**, 91–97 (1987); **566**, 18–24 (1988); **568**, 49–54 (1989); **609**, 82–88 (1992).

90 T.J. Bastow, H.J. Whitfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 959–961 (1977).
91 T.J. Bastow, H.J. Whitfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1739–1740 (1973).
92 C.H.E. Belin, M.M. Charbonnel, *Inorg. Chem.*, **21**, 2504–2506 (1982).
93 W.S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **561**, 139–148 (1988). См. также сс. 149–156 о получаемых подобным образом $Cs_3SB_5S_9$ и $Cs_3SB_5Se_9$.
94 M. di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Polyhedron*, **5**, 945–950 (1986).
95 G. Cordier, R. Cook, H. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 324–325 (1980).
96 M.J. Begley, D.B. Sowerby, I. Haiduc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 64–65 (1980).
97 M.D. Poore, D.R. Russel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 18–19 (1971).
98 G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **21**, 215–216 (1982).
99 A.H. Cowley, N.C. Norman, M. Pakulski, D.L. Bricker, D.H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8211–8218 (1995).
100 J. Ellermann, H. Schössner, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **13**, 601–602 (1974).
100a M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 991–992 (1985).
101 P.S. Elmes, B.O. West, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 279–291 (1968).
102 B.M. Gatehouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 948–949 (1969).
103 P.S. Elmes, P. Leveret, B.O. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 747–748 (1971).
104 P.S. Elmes, B.M. Gatehouse, D.J. Lloyd, B.O. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 953–954 (1974).
105 O.J. Scherer, R. Winter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 850–852 (1991). О первом примере лиганда октагапто-*цикло*-As_8^{8-} в ярко-красном комплексе $[Rb(crypt)]^+{}_2[Rb\{Nb^VAs_8\}]^{2-}$ (Nb–As 0,261–0,269 нм, As–As 0,243 нм, угол AsAsAs 93,7°) см. в H.-G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 353–354 (1986).
106 A.S. Foust, M.F. Foster, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5631–5633, 5633–5635 (1969).
107 A.S. Foust, C.F. Campana, J.D. Sinclair, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **18**, 3047–3054 (1979).
108 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta*, **37**, L543–L544 (1979).
109 C.F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Palyi, L. Markó, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **18**, 3054–3059 (1979).
110 M. di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, F. Zanobini, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 676–677 (1978).
111 M. di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1757–1763 (1979).
112 F. Fabbrizzi, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta*, **36**, L407–L408 (1979).
113 J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3219–3224 (1976).
114 O.J. Scherer et al., in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 193–208.
115 K.H. Whitmire, in H.W. Roesky (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 503–541.
116 A.S. Foust, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7337–7341 (1970).
117 W. Schmettow, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **16**, 857 (1977).
118 J.D. Corbett, D.G. Adolphson, D.J. Merriman, P.A. Edwards, F.J. Armatis, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6267–6268 (1975). S.C. Critchlow, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **23**, 770–774 (1994); в данной статье также описаны синтез и структура $[K(crypt)]_2^+[Sb_4]^{2-}$, содержащая плоско-квадратный анион $[Sb_4]^{2-}$ с длиной связи Sb–Sb 0,275 нм.
119 H.G. von Schnering, D. Fenske, W. Honle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 679 (1979).
120 C.H.E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6036–6040 (1980).
121 U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 91–93 (1992).
122 R.C. Haushalter, B.W. Eichhorn, A.L. Rheingold, S.J. Gibb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1027–1028 (1988).
123 V. Angilella, H. Mercia, C. Belin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1654–1655 (1989).
124 R.C. Haushalter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 196–197 (1987).
125 C. Belin, H. Mercier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 190–191 (1987).
126 J.D. Corbett, *Prog. Inorg. Chem.*, **21**, 129–158 (1976).
127 B. Krebs, M. Hucke, C.J. Brendel, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **21**, 445–446 (1982).
128 J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **7**, 198–208 (1968).
129 R.C. Burns, R.J. Gillespie, Woon-Chung Luk, *Inorg. Chem.*, **17**, 3596–3604 (1978).
130 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A.K. Rai, H.D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1633–1634 (1986).
131 H.G. Ang, F.K. Lee, *Polyhedron*, **8**, 1461–1462 (1989).
132 S.K. Pandey, R. Hasselbring, A. Steiner, D. Stalke, H.W. Roesky, *Polyhedron*, **12**, 2941–2945 (1993).
133 W. Neubert, H. Pritzkow, H.P. Latscha, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 287–288 (1988).
134 W. Clegg, N.A. Compton, R.J. Errington, N.C. Norman, N. Wishart, *Polyhedron*, **8**, 1579–1580 (1989).
135 G.E. Coates, K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 1, *The Main Group Elements*, 3rd edn., pp. 510–544, Methuen, London, 1967.
136 B.J. Aylett, *Organometallic Compounds*, 4th edn., Vol. 1, *The Main Group Elements*, Part 2, pp. 387–521, Chapman & Hall, London, 1979.
137 G.E. Coates, M. L.H. Green, P. Powell, K. Wade, *Principles of Organometallic Chemistry*, pp. 143–149, Methuen, London, 1968.
138 F.G. Mann, *The Heterocyclic Derivatives of P, As, Sb and Bi*, 2nd edn., Wiley, New York, 1970, 716 pp.
139 S. Patai (ed.), *The Chemistry of Organic As, Sb and Bi Compounds*, Wiley, Chichester, 1994, 962 pp.
140 P. Juzi, K. Deuchert, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **8**, 991 (1969). H. Vermeer, F. Bickelhaupt, *ibid*, 992.
141 A.J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3293–3295 (1971).
142 A.J. Ashe, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 153–157 (1978).
143 A.J. Ashe, D.L. Bellville, H.S. Friedman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 880–881 (1979).
144 C. Elschenbroich, J. Kroker, W. Massa, M. Wünsch, A.J. Ashe, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 571–572 (1986).
145 A.J. Ashe, J.C. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8099–8100 (1977).
146 A.J. Ashe, S. Mahmoud, C. Elschenbroich, M. Wünsch, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 229–230 (1987) (и ссылки из этой статьи).

147 C.A. McAuliffe, B. Beagley, G.A. Gott, A.G. Mackie, P.M. MacRory, R.G. Pritchard, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 264–265 (1987).
148 K.-H. Mitschke, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **106**, 3645–3551 (1973).
149 J. von Seyerl, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 843–844 (1978).
150 J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 844–845 (1978).
151 S.P. Bone, D.B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1430–1433 (1979).
152 N. Bertazzi, T.C. Gibb, N.N. Greenwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1153–1157 (1976); K. Dehnicke, H.G. Nadler, *Chem. Ber.*, **109**, 3034–3038 (1976).
153 J. Bordner, G.O. Doak, J.R. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6763–6765 (1974).
154 P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, 3718–3723 (1964).
155 A.L. Beauchamp, M.J. Bennett, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6675–6680 (1968).
156 A.H. Cowley, J.L. Mills, T.M. Loehr, T.V. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2150–2153 (1971).
157 C. Brabant, J. Hubert, A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.*, **51**, 2952–2957 (1973).
158 G. Wittig, K. Clauss, *Liebig's Ann. Chem.*, **578**, 136–146 (1952).
159 A. Schmuck, J. Buschmann, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1180–1182 (1987).
160 A. Schmuck, P. Pyykkö, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **29**, 213–215 (1990).
161 B.D. El-Issa, P. Pyykkö, H.M. Zanati, *Inorg. Chem.*, **30**, 2781–2787 (1991).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

14 Кислород

14.1. Элемент

14.1.1. Введение

Кислород — самый распространенный химический элемент в земной коре: он присутствует в природе как в виде простого вещества, так и в составе бесчисленных соединений. В атмосфере содержится 23 мас.% кислорода, в литосфере — 46 мас.%, в гидросфере — более 85 мас.% (в океанах ~85,8% кислорода, в чистой воде 88,81%). Как ни удивительно, кислород также наиболее распространенный элемент лунной поверхности, где три из каждых пяти атомов — атомы кислорода (44,6% по массе).

Первооткрывателями кислорода обычно считают К. Шееле и Дж. Пристли, которые обнаружили его независимо друг от друга в 1773–1774 гг., хотя некоторые более ранние исследователи наблюдали свойства кислорода без выделения и подробного описания этого газа [1–4]. Действительно, трудно использовать термин «открытие» в его прямом значении, когда это касается такого вездесущего объекта, как кислород; особенно, если учесть, что, во-первых, результаты экспериментального изучения процессов горения и дыхания интерпретировались с позиции теории флогистона; во-вторых, не существовало общепризнанного мнения о том, что следует считать химическим элементом; в-третьих, разработка атомистической теории Дальтона предстояла в далеком будущем. Более того, в первой половине XVIII в. существовали технические трудности, касающиеся выделения газов и работы с ними, что еще больше запутывает вопрос о приоритете. Таким образом, несомненно, что некоторые исследователи еще раньше получили кислород, не собирая его или считая составной частью «обычного воздуха».

Карл Шееле, аптекарь из Упсалы (Швеция), в период с 1771 по 1773 гг. неоднократно получал кислород прокаливанием KNO_3, $Mg(NO_3)_2$, Ag_2CO_3, HgO и смеси H_3AsO_4 с MnO_2. Он назвал полученный газ «огненным воздухом» и отметил, что он бесцветен, не имеет вкуса и запаха и поддерживает горение лучше, чем обычный воздух. Однако эти результаты не были опубликованы вплоть до 1777 г. по вине нерадивого книгоиздателя.

Классический эксперимент Пристли заключался в прокаливании образца HgO, помещенного под перевернутый цилиндр над жидкой ртутью, и был впервые проведен им 1 августа 1774 г. в Колне (Англия). Пристли сообщил свои результаты А.Л. Лавуазье на обеде в Париже в октябре 1774 г. В 1775 г. Пристли опубликовал результаты своего исследования, после того как доказал, что полученный газ не является оксидом азота.

С помощью остроумного эксперимента Пристли неопровержимо установил, что кислород — особое вещество («дефлогистированный воздух»). Однако только химическая интуиция Лавуазье позволила определить, что это новый элемент, и установить его роль в процессах горения. Открытие Лавуазье привело к ниспровержению теории флогистона и практически легло в основу современной химии [5]. Ошибочно полагая, что новый химический элемент обязательно входит в состав всех кислот, Лавуазье в 1777 г. дал ему имя *oxygéne* («кислород») (от греч. οξυς, *oxys* — острый, кислый, γεινομαι, *geinomai* — рождаю; т.е. порождающий кислоты). Некоторые другие важные даты в химии кислорода приведены в дополнении 14.1.

Дополнение 14.1. Кислород. Некоторые важные даты

XV в.	Леонардо да Винчи считал, что воздух состоит из нескольких составных частей, одна из которых поддерживает горение.
1773–1774	К. Шееле и Дж. Пристли независимо друг от друга открыли кислород, получили его различными способами, изучили его свойства.
1775–1777	А.Л. Лавуазье установил, что кислород — новый химический элемент, разработал современную теорию горения, опроверг теорию флогистона.
1777	А.Л. Лавуазье присвоил элементу имя *oxygene* (рождающий кислоты, кислород).
1781	Г. Кавендиш установил состав воды как соединения кислорода с водородом.
1800	У. Николсон и А. Карлайл провели электролитическое разложение воды на водород и кислород, а затем синтез воды взаимодействием водорода и кислорода (со взрывом).
1818	Л. Тенар впервые получил пероксид водорода.
1840	Х. Шёнбейн обнаружил озон и дал ему название (по запаху).
1848	М. Фарадей обнаружил парамагнитные свойства кислорода, позднее приписанные триплетному основному состоянию $^3\Sigma_g^-$ (Р. Малликен, 1928 г.).
1857	В. Сименс сконструировал первую установку для получения озона в электрическом разряде (озонатор).
1877	Л. Кайлите и Р. Пикте (независимо) впервые получили жидкий кислород.
1881	Началось промышленное производство газообразного кислорода (из BaO_2) (Э. Брин, L.W. Brin's Oxygen Company).
1896	Первое производство жидкого кислорода в промышленном масштабе (К. фон Линде).
1903	К.Д. Харрис открыл и изучил озонолиз алкенов.
1921–1923	Показано, что молекула воды, которую прежде считали линейной, на самом деле имеет уголковую форму.
1929	У.Ф. Джиок и Г.Л. Джонстон открыли изотопы кислорода ^{17}O и ^{18}O (см. также 1961 г.).
1931	У. Чайлд и Р. Мекке открыли синглетное состояние молекулы O_2 — $^1\Sigma_g^+$.
1934	Г. Герцберг открыл более низкое по энергии синглетное состояние $^1\Delta_g$.
1931–1939	Г. Каутский показал важную роль синглета O_2 в органических реакциях; в течение ряда лет его взгляды оспаривались, однако большое значение синглета O_2 вновь доказано в 1964 г. (К. Фут, С. Векслер, а также Э. Кори и У. Тейлор).
1941	Эксперименты С. Рубена и М. Камена с меченым кислородом (изотоп ^{18}O) показали, что кислород O_2, получаемый при фотосинтезе, образуется из H_2O, а не из CO_2; подтверждение этого получено в 1975 г. А. Штемлером.
1951	Г. Вивер, Б. Толберт и Р. Ла Форс впервые получили спектр ЯМР ^{17}O.
1952	Введение в практику (в Австрии) кислородно-конвертерного процесса, сейчас это наиболее распространенный способ производства стали.
1961	Двойная кислородная шкала атомных масс (химическая и физическая) оставлена в связи с введением углеродной шкалы, основанной на $^{12}C = 12$.
1963	Первый успешный запуск ракеты с жидкостным водород-кислородным ракетным двигателем (мыс Кеннеди, США).
1963	Л. Васка открыл обратимое образование дикислородных комплексов прямым взаимодействием O_2 с *транс*-$[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$.
1967	К. Педерсен (Нобелевская премия по химии, 1987 г.) синтезировал многие краун-эфиры, а также изучил их комплексообразование с катионами щелочных металлов и другими катионами.
1974	Ш. Роуланд и М. Молина показали, что синтетические хлорфторуглероды могут быть катализаторами разрушения озона в стратосфере (Нобелевская премия по химии вместе с П. Крутценом, 1995 г.).
1985	Дж. Фарман открыл «озоновые дыры» (частичные сезонные уменьшения толщины озонового слоя) над станцией Халли-Бей (Антарктика).

14.1.2. Распространение в природе

Огромное количество кислорода присутствует в виде простого вещества O_2 (и O_3, с. 566) в атмосфере, значительное количество его растворено в морях, океанах и в других поверхностных водах Земли. Фактически весь этот кислород биологического происхождения, т.е. выделен зелеными растениями в процессе фотосинтеза из воды и диоксида углерода [6, 7]. Схему реакции можно представить так:

$$H_2O + CO_2 + h\nu \xrightarrow[\text{ферменты}]{\text{хлорофилл}} O_2 + \{CH_2O\}$$

(углеводы и др.)

Однако оказалось, что эта схема не верна, поскольку эксперименты с мечеными атомами (^{18}O) показали, что оба атома кислорода в O_2 происходят из молекул H_2O, в то время как в молекулы углеводов кислород попадает из CO_2. Процесс фотосинтеза сложный и многостадийный, он включает множество промежуточных продуктов [8] и сопровождается поглощением 469 кДж · моль$^{-1}$ энергии

(в виде света). Обратный процесс — сгорание органических веществ в кислороде — высвобождает эту энергию. В действительности, за исключением очень небольшой доли энергии, получаемой за счет ветра, движения воды или ядерных реакторов, все энергопотребление человечества обеспечивается исключительно от сжигания леса или ископаемого топлива, такого как уголь, торф, природный газ и нефть. Таким образом, фотосинтез превращает неорганические вещества в органические, отдает в атмосферу кислород и превращает световую энергию (излучение Солнца) в химическую энергию. На Земле каждые 2 млн лет около $1{,}5 \cdot 10^9$ км^3 воды расщепляется в процессе фотосинтеза, затем эта вода снова образуется при дыхании и горении [9]. Газ, образующийся при фотосинтезе, постоянно поступает в атмосферу, и его запасы полностью обновляются в течение 2000 лет. Диоксид углерода частично циркулирует в атмосфере и океане (полный цикл его круговорота занимает примерно 300 лет), частично удаляется путем осаждения $CaCO_3$ и подобных соединений (см. с. 261).

Три миллиарда лет назад в атмосфере Земли было совсем мало кислорода. Зеленая растительность, способная к фотосинтезу, появилась примерно 2,5 млрд лет назад, а кислород в геохимически значимых количествах накопился около 2 млрд лет назад (об этом можно судить по присутствию красного слоя железосодержащих минералов, которые выветривались в кислородсодержащей атмосфере) [6–8]. Содержание кислорода в атмосфере достигло ~2% от современного уровня примерно 800 млн лет назад, а 20% от современного уровня — около 580 млн лет назад. Накопление кислорода можно сравнить с процессом быстрого расширения морского дна, который произошел 110–85 млн лет назад и привел к разделению земной суши на континенты. Концентрация O_2 в атмосфере оставалась примерно постоянной в следующие 50 млн лет, т.е. очень долго по сравнению с периодом существования на Земле *homo sapiens* (около 1 млн лет). В табл. 14.1 приведен состав земной атмосферы в настоящее время (за исключением водяного пара, содержание которого колеблется в широких пределах в зависимости от местности, времени года и т.д.) [6]. Содержание кислорода в атмосфере Земли составляет 21,04 ат.% или 23,15 мас.% [10]. Проблемы атмосферного озона и загрязнения стратосферы рассматриваются на с. 567.

Помимо того что кислород в виде простого вещества присутствует в атмосфере и растворен в поверхностных водах, он образует многочисленные соединения. В первую очередь это вода, а также вещества, составляющие горные породы, минералы и почвы. Суммарное содержание кислорода в литосфере 45,5% по массе (см. силикаты и алюмосиликаты, с. 326; карбонаты, с. 111; фосфаты, с. 446 и т.д.).

14.1.3. Получение

Кислород в промышленном масштабе получают из воздуха (см. ниже); его хранят под высоким давлением в баллонах из нержавеющей стали, которые удобно использовать в лаборатории, когда нужен газообразный кислород. В кислороде, полученном из воздуха, как правило, присутствует в виде примеси небольшое количество азота и благородных газов, главным образом аргона. Способ получения кислорода в лаборатории обычно выбирают в зависимости от требуемого количества газа и необходимой степени чистоты, а также с учетом тех-

Таблица 14.1. Состав атмосферного воздуха (за исключением водяных паров, содержание которых сильно меняется) [a]

Составная часть	% по объему	Общая масса, т	Составная часть	% по объему	Общая масса, т
Сухой воздух	100,0	$5{,}119(8) \cdot 10^{15}$	CH_4	$\sim 1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$\sim 4{,}3 \cdot 10^{9}$
N_2	78,084(4)	$3{,}866(6) \cdot 10^{15}$	H_2	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1{,}8 \cdot 10^{8}$
O_2	**20,948(2)**	**$1{,}185(2) \cdot 10^{15}$**	N_2O	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$	$\sim 2{,}3 \cdot 10^{9}$
Ar	0,934(1)	$6{,}59(1) \cdot 10^{13}$	CO	$\sim 1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$\sim 5{,}9 \cdot 10^{8}$
CO_2	0,0315(10)	$2{,}45(8) \cdot 10^{12}$	NH_3	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$	$\sim 3 \cdot 10^{7}$
Ne	$1{,}818(4) \cdot 10^{-3}$	$6{,}48(2) \cdot 10^{10}$	NO_2	$\sim 1 \cdot 10^{-7}$	$\sim 8 \cdot 10^{6}$
He	$5{,}24(5) \cdot 10^{-4}$	$3{,}71(4) \cdot 10^{9}$	SO_2	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	$\sim 2 \cdot 10^{6}$
Kr	$1{,}14(1) \cdot 10^{-4}$	$1{,}69(2) \cdot 10^{10}$	H_2S	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	$\sim 1 \cdot 10^{6}$
Xe	$8{,}7(1) \cdot 10^{-6}$	$2{,}02(2) \cdot 10^{9}$	**O_3**	**Меняется**	**$\sim 3{,}3 \cdot 10^{9}$**

[a] Общая масса атмосферы $5{,}136(7) \cdot 10^{15}$ т, водяного пара $0{,}017(1) \cdot 10^{15}$ т, сухого воздуха $5{,}119(3) \cdot 10^{15}$ т. Цифры в скобках указывают возможную погрешность в последней значащей цифре.

нических возможностей. Электролиз дегазированной воды позволяет получить лишь влажный кислород; наиболее чистый газ получается при электролизе 30%-ного водного раствора гидроксида калия с никелевыми электродами. Другой источник кислорода — разложение 30%-ного водного раствора пероксида водорода на платинированной никелевой фольге в качестве катализатора.

Многие соли оксокислот при нагревании разлагаются с выделением кислорода (т. 2, с. 207). Удобный источник газообразного кислорода — хлорат калия $KClO_3$, который при 400–500 °C разлагается по реакции:

$$2KClO_3 \xrightarrow{\Delta} 2KCl + 3O_2$$

В присутствии MnO_2 температуру процесса можно снизить до 150 °C, но в этом случае продукт загрязнен диоксидом хлора ClO_2, содержание которого в получаемом газе достигает 3% (т. 2, с. 193). Небольшое количество кислорода для дыхания в случае крайней необходимости (например, при аварии на самолете или подводной лодке) можно получить разложением $NaClO_3$ в «кислородных свечах». Лучший способ получения высокочистого кислорода, легко поддающийся контролю, — термическое разложение перекристаллизованного, просушенного и дегазированного $KMnO_4$ в вакууме. В результате получаются Mn^{VI} и Mn^{IV}, а протекающая при этом реакция отвечает уравнению:

$$2KMnO_4 \xrightarrow{215-235\,°C} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Как газообразный, так и жидкий кислород в промышленном масштабе получают фракционной перегонкой сжиженного воздуха при температуре около −183 °C. Хотя мировое производство кислорода превышает 100 млн т, это менее одной десятимиллионной части всего кислорода атмосферы; кроме того, его убыль постоянно возмещается при фотосинтезе. Более подробное описание получения кислорода в промышленности дано в дополнении 14.2.

14.1.4. Атомные и физические свойства

У кислорода три стабильных изотопа, среди которых наиболее широко распространен (99,762 ат.%) ^{16}O (относительная атомная масса 15,994915). Изотоп ^{17}O (16,999134) присутствует в количестве 0,038%, а ^{18}O (17,999160) — в количестве 0,200%. Содержание изотопов в разных природных объектах меняется незначительно (0,0350–0,0407% для ^{17}O и 0,188–0,215% для ^{18}O); эти колебания не позволяют определить атомную массу кислорода более точно, чем 15,9994 ± 0,0003 (см. с. 25).

Искусственное обогащение изотопом ^{17}O или ^{18}O происходит при некоторых физических или химических процессах, таких как фракционная перегонка воды, электролиз воды, термодиффузия газообразного кислорода. В промышленности получают тяжелую воду, обогащенную изотопом ^{17}O (до 20 ат.%) или ^{18}O (до 98%), а также газообразный кислород, содержащий до 95% изотопа ^{17}O или 99% изотопа ^{18}O. Изотоп ^{18}O в основном используется при исследованиях кинетики и механизмов реакций [12]. Известны также десять радиоактивных изотопов кислорода, но все они очень короткоживущие, что делает их непригодными к использованию в качестве «меченых атомов». Наиболее устойчивый среди них ^{15}O, получаемый бомбардировкой ^{16}O частицами ^3He по реакции: $^{16}O(^3He, \alpha)^{15}O$, распадается, испуская позитрон ($t_{1/2} = 122{,}2$ с).

Изотоп ^{17}O обладает ядерным спином ($I = 5/2$), что дает возможность использовать его в ЯМР-исследованиях [13]. Ядерный магнитный момент равен −1,8930 μ_N (близкое значение имеет свободный нейтрон: −1,9132 μ_N), а относительная чувствительность равна 0,0291 (для сравнения: ^1H — 1,00, ^{11}B — 0,17, ^{13}C — 0,016, ^{31}P — 0,066 и т.д.). Помимо такой низкой чувствительности, измерения затрудняются квадрупольными эффектами, что ведет к очень широким резонансным линиям (обычно в 100–1000 раз шире, чем у ^1H). Рабочая частота составляет около 0,136 от частоты ПМР. Резонанс впервые наблюдали в 1951 г. [14], а ряд химических сдвигов — в 1955 г. [15]. Данный метод оказался особенно полезным для исследования водных растворов и равновесия сольватации электролитов. Так, были непосредственно измерены числа гидратации для диамагнитных катионов Be^{II}, Al^{III} и Ga^{III} (4, 6 и 6 соответственно) и исследованы некоторые обменные процессы между «связанной» и «свободной» водой. Изучение химических сдвигов для ^{17}O в широком ряду оксоанионов $[XO_n]^{m-}$ позволило установить, что сдвиги для концевых и мостиковых атомов кислорода в $[Cr_2O_7]^{2-}$ отличаются более чем на 760 м.д. Метод оказался очень эффективен для определения структуры комплексных полианионов в растворах; например, были идентифицированы все семь различных типов атомов кислорода в анионе $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ (т. 2, с. 322) [16]. Были изучены также процессы обмена ^{17}O между $H_2{}^{17}O$ и различными оксоанионами. Значительно меньше работ посвящено комплексам переходных металлов с лигандами CO и NO, хотя в настоящее время техническое оснащение метода уже позволяет получать достоверные и чрезвычайно ценные структурные и кинетические данные [17].

Дополнение 14.2. Промышленное производство и применение кислорода [11]

Воздух можно охладить и перевести в жидкое состояние, если подвергнуть его изотермическому сжатию, а затем адиабатическому расширению, используя эффект Джоуля—Томсона. Этот способ, разработанный К. фон Линде (Германия) и У. Хампсоном (Великобритания) в конце XIX в., оказался неэффективным термодинамически и очень энергоемким. Поэтому в большинстве случаев сейчас используется другая технология, разработанная К. Клодом (Франция): воздух расширяется изоэнтропийно в установке, которая может совершать механическую работу; таким образом достигается более глубокое охлаждение, чем при использовании только эффекта Джоуля—Томсона.

Поскольку азот (т. кип. –195,8 °С) более летуч, чем кислород (т. кип. –183,0 °С), в парах над кипящим жидким воздухом концентрация N_2 выше, чем O_2, так что происходит обогащение жидкой фазы кислородом. Фракционную перегонку сжиженного воздуха обычно ведут в установке, по конструкции представляющей собой двойную колонну, в которой поддерживается два уровня давления. Получаемый в верхней колонне при более низком давлении (более низкая температура кипения) кислород используется для конденсации паров при более высоком давлении в нижней колонне. Наиболее летучие компоненты воздуха (гелий, водород, неон) не конденсируются, а накапливаются вместе с азотом в виде газовой смеси высокого давления в верхней части нижней колонны. Аргон, который по летучести находится между кислородом и азотом, накапливается в верхней колонне, из которой его извлекают и направляют на последующую очистку в отдельной колонне, в то время как менее летучие криптон и ксенон собираются в кислородном бойлере (нижняя часть верхней колонны). Обычно давление в верхней части нижней колонны поддерживается на уровне 5 атм, а в нижней части верхней колонны — 0,5 атм. Крупные предприятия производят ежедневно до 1700 т продуктов разделения воздуха. Если наряду с жидким или газообразным кислородом получают жидкий, а не газообразный азот, то технологическая схема несколько меняется.

Производство кислорода, начавшись со скромного объема на рубеже XIX и XX вв., в настоящее время достигло уровня, который вывел его на третье место в списке многотоннажных химических производств (после серной кислоты и азота, но впереди этилена, негашеной извести и аммиака, см. с. 383). В 1995 г. в США было получено 23,3 млн т кислорода, в Великобритании — свыше 3 млн т, а во всем мире — 100 млн т. В США около 20% производства приходится на жидкий кислород. Такой феноменальный рост производства обусловлен главным образом ростом потребления кислорода в процессах выплавки стали, где в конце 1950-х гг. кислородное дутье в бессемеровском процессе пришло на смену воздушному, что позволило сильно повысить производительность за счет увеличения скорости реакций. В большинстве индустриальных стран на эту область потребления приходится 65–85% производимого кислорода. Бóльшая часть кислорода производится на месте и просто транспортируется по трубам из цехов разделения воздуха в конвертерные цеха сталелитейных заводов.

Кислород также используется для повышения выхода железа в доменном процессе, поскольку обогащение дутья кислородом позволяет заменить часть дорогого металлургического кокса тяжелым мазутом. Кислород также применяют в печах для выплавки черных и цветных металлов и производства стекла, где заметные преимущества обусловливаются более высокими температурами, большей производительностью и более долгим периодом работы печи. В меньшем количестве кислород расходуется в процессах резки стали, газо-кислородной сварки и резки «кислородным копьем» (сверление бетона).

В химической промышленности кислород в широких масштабах используется в производстве TiO_2 хлоридным способом (т. 2, с. 298), для прямого окисления этилена до этиленоксида, в производстве синтез-газа ($H_2 + CO$), пропиленоксида, винилхлорида, винилацетата и т.д. Экологическое и биомедицинское применение кислорода включает обработку сточных вод, возрождение рек, отбеливание бумажной массы, рыборазведение, создание искусственной атмосферы при погружении в воду и работе подводных аппаратов, кислородные боксы в клиниках и т.д. Большей частью кислород для этих целей хранят и транспортируют в контейнерах большой емкости в жидком виде или в стальных баллонах под высоким давлением.

Наконец, большое количество жидкого кислорода расходуется в качестве окислителя ракетного топлива при запуске космических аппаратов, спутников Земли и космических кораблей многоразового использования («челноков»). Например, при полете корабля «Аполлон» на Луну (1979 г.) каждая из ракет «Сатурн 5» израсходовала 1270 м^3 (т.е. 1,25 млн л или 1450 т) жидкого кислорода на первой ступени запуска. При этом всего за 2,5 мин этим кислородом было окислено 195 тыс. л или около 550 т керосина. На второй и третьей ступенях запуска космического корабля было израсходовано соответственно 315 и 76,3 м^3 жидкого кислорода, а топливом служил жидкий водород.

Электронная конфигурация свободного атома кислорода $1s^22s^22p^4$ отвечает основному состоянию $^3P_2$. Энергия ионизации атома кислорода равна 1313,5 кДж · моль$^{-1}$ (аналогичную величину для серы см. на с. 20 (т. 2), а для других элементов данной группы — на с. 106, т. 2). Электроотрицательность кислорода равна 3,5; она уступает только электроотрицательности фтора и в большой мере отражается на химических свойствах кислорода и оксидов. Атомный радиус O в случае одинарной связи равен 0,073–0,074 нм, что несколько меньше, чем для C и N и немного больше, чем для F. Ионный радиус O^{2-} принят равным 0,14 нм, и все другие ионные радиусы определяют на основе этой величины [18].

Молекулярный кислород O_2 — уникальное вещество среди всех двухатомных газов с четным числом электронов, поскольку он парамагнитен. Это свойство впервые наблюдал М. Фарадей в 1848 г., а удовлетворительное объяснение оно получило в концепции метода молекулярных орбиталей. Схематическая диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей дикислорода приведена на рис. 14.1; из нее видно, что в моле-

куле O_2 два наименее прочно связанных электрона занимают вырожденные разрыхляющие орбитали с π-симметрией и имеют параллельные спины. Таким образом, основное состояние — это триплет $^3\Sigma_g^-$. Поскольку на связывающих молекулярных орбиталях на четыре электрона больше, чем на разрыхляющих, говорят, что в молекуле O_2 присутствует формально двойная связь. Если два неспаренных электрона на отдельных орбиталях имеют противоположные спины, то возникает синглетное возбужденное состояние $^1\Sigma_g^+$ с нулевым спином. В том случае, если два электрона с противоположными спинами заселяют одну и ту же π^*-орбиталь, также получается синглетное состояние, $^1\Delta_g^+$. Эти два синглетных состояния лежат соответственно на 157,85 и на 94,72 кДж · моль$^{-1}$ выше основного состояния и играют исключительно важную роль в газофазных реакциях окисления (с. 572). Возбуждение сопровождается небольшим, но заметным увеличением межъядерного расстояния (от 0,12074 нм в основном состоянии до 0,12155 и 0,12277 нм). Энергия диссоциации молекулярного O_2 равна 493,4(2) кДж · моль$^{-1}$; это значительно меньше, чем для N_2, где имеется тройная связь (945,4 кДж · моль$^{-1}$, но намного больше, чем для F_2 (158,8 кДж · моль$^{-1}$). См. также обсуждение этого вопроса на с. 574.

Кислород — бесцветный газ, не имеющий вкуса и запаха, обладающий высокой реакционной способностью. Его растворимость составляет 3,08 см^3 (газа при н.у.) на 100 мл воды при 20 °С и снижается до 2,08 см^3 при 50 °С. Растворимость кислорода в соленой воде несколько ниже, но вполне достаточна, чтобы обеспечить жизненные потребности морских организмов. В большинстве органических растворителей растворимость кислорода примерно в 10 раз выше, чем в воде, поэтому требуется их тщательная дегазация в процессах получения и применения соединений, чувствительных к кислороду. Растворимость кислорода (объем газообразного O_2 на 100 мл растворителя при 25 °С и давлении 1 атм) составляет 45,0 см^3 для диэтилового эфира, 30,2 см^3 для CCl_4, 28,0 см^3 для ацетона и 22,3 см^3 для бензола.

Кислород конденсируется в виде светло-голубой подвижной парамагнитной жидкости (т. кип. −183,0 °С при давлении 1 атм). Вязкость жидкого кислорода (0,199 сантипуаз при −183,5 °С и 10,6 атм) примерно в пятьдесят раз меньше вязкости воды при комнатной температуре. Критическая температура, выше которой кислород не может быть переведен в жидкое состояние только повышением давления, равна −118,4 °С, а критическое давление — 50,15 атм. Твердый кислород (т. пл. −218,8 °С) также состоит из парамагнитных молекул O_2, однако в кубической γ-фазе при температуре несколько ниже точки плавления наблюдается ротационная неупорядоченность структуры, и кристаллы прозрачные, мягкие и лишь ненамного более плотные, чем жидкость. Значительно большее увеличение плотности происходит при переходе твердого вещества в ромбоэдрическую β-фазу при −229,4 °С; при −249,3 °С образуется моноклин-

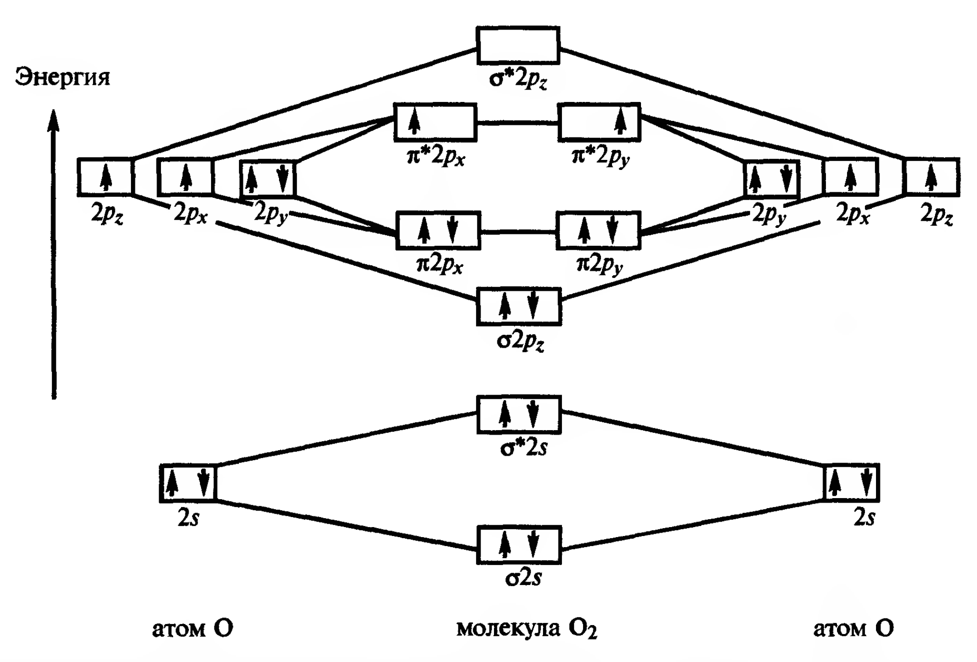


Рис. 14.1. Схематическая диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для молекулы O_2 в ее основном состоянии $^3\Sigma_g^-$. Межъядерный вектор направлен вдоль оси z

Таблица 14.2. Плотности и молярные объемы жидкого и твердого O_2

Переход	$T_{кип}$ (при 1 атм)	$T_{пл}$ (тройная точка)	$\gamma \longleftrightarrow \beta$	$\beta \longleftrightarrow \alpha$	
T, K	90,18	54,35	43,80	23,89	
d, г/см^3	1,1407(1)	1,3215(1)	1,334(γ)	1,495(β)	1,53(α)
ΔV_M, см^3/моль	3,84	0,23	2,58	0,49	

ная α-форма; эти изменения и сопровождающие их изменения молярного объема ΔV_M представлены в табл. 14.2.

Голубой цвет кислорода в жидкой и твердой фазах обусловлен электронными переходами, при которых молекулы из основного триплетного состояния возбуждаются до синглетного состояния. Эти переходы обычно запрещены в чистом газообразном кислороде и в любом случае относятся к инфракрасной области спектра: 7918 см$^{-1}$ ($^1\Delta_g$), 13195 см$^{-1}$ ($^1\Sigma_g^+$). Однако в конденсированной фазе один фотон может переводить в возбужденное состояние сразу две сталкивающиеся молекулы, что сопровождается поглощением энергии в видимой области спектра [19]. Например:

$$2O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu \longrightarrow 2O_2(^1\Delta_g)$$

$$\bar{\nu} = 15\,800 \text{ см}^{-1}, \text{ т.е. } \lambda = 631{,}2 \text{ нм}$$

$$2O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu \longrightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Sigma_g^-)$$

$$\bar{\nu} \sim 21\,100 \text{ см}^{-1}, \text{ т.е. } \lambda = 473{,}7 \text{ нм}$$

Голубой цвет неба, конечно, обусловлен рэлеевским рассеянием, а не электронным поглощением молекул кислорода.

14.1.5. Другие формы кислорода

Озон [20]

Озон O_3 — трехатомная аллотропная форма кислорода. Это нестабильный диамагнитный газ синего цвета с характерным острым запахом: он действительно был впервые открыт благодаря характерному запаху, что отражено и в названии (греч. ὄζειν, *ozein* — нюхать), которое ему дал X. Шёнбейн в 1840 г. Озон может быть обнаружен по запаху при его концентрации 10^{-6}%; предельно допустимая концентрация при длительном вдыхании — 10^{-5}%, а при содержании на уровне 10^{-4}% он не оказывает токсического действия лишь в течение 10 мин.

Молекула O_3 имеет угловую форму, как и изоэлектронные частицы ONCl и ONO^-. По данным микроволновой спектроскопии угол между связями составляет 116,8 ± 0,5°, а межатомные расстояния между центральным атомом O и каждым из концевых атомов O равны 0,1278 ± 0,0003 нм (рис. 14.2,*а*). Отсюда следует, что расстояние между двумя концевыми кислородными атомами составляет всего 0,218 нм (нормальное вандерваальсово расстояние O···O 0,280 нм). На рис. 14.2,*б* приведена схема валентных связей в молекуле в виде резонансных структур, а описание связывания по методу молекулярных орбиталей дано на рис. 14.2,*в*: в соответствии с ним каждый атом O образует σ-связь с соседним атомом, используя sp^2-гибридизованные орбитали, а три атомные p_π-орбитали объединяются, образуя три молекулярные орбитали. В молекуле O_3 достаточно электронов, чтобы заполнить связывающие и несвязывающие молекулярные орбитали, поэтому π-система в молекуле озона представляет собой четырехэлектронную трехцентровую связь. Общий порядок связи для каждой из связей O–O примерно 1,5 (одна σ-связь и половина π-связывающей МО). Примечательно, что молекула SO_2 имеет аналогичное строение (угол O–S–O 120°): ее бóльшая устойчивость по сравнению с O_3 обусловлена отчасти возможным участием в образование связей d_π-орбиталей атома серы, что превращает несвязывающие орбитали молекулы O_3 в связывающие для SO_2 (см. также т. 2, с. 51). Другие сравнительные данные о порядке связей O–O, межатомных расстояниях и энергии связей приведены в табл. 14.4. (с. 574).

Озон конденсируется в виде темно-синей жидкости (т. кип. –111,9 °C) и затвердевает в виде фиолетово-черных кристаллов (т. пл. –192,5 °C). Такой цвет обусловлен интенсивной полосой поглощения в красной области спектра между 500 и 700 нм (λ_{max} 557,4 и 601,9 нм). Как твердый, так и жидкий озон взрываются из-за разложения до газообразного кислорода. Газообразный озон также термодинамически неустойчив по отношению к разложению до дикислорода, однако он разлагается даже при 200 °C весьма медленно, если отсутствуют катализаторы и ультрафиолетовое облучение:

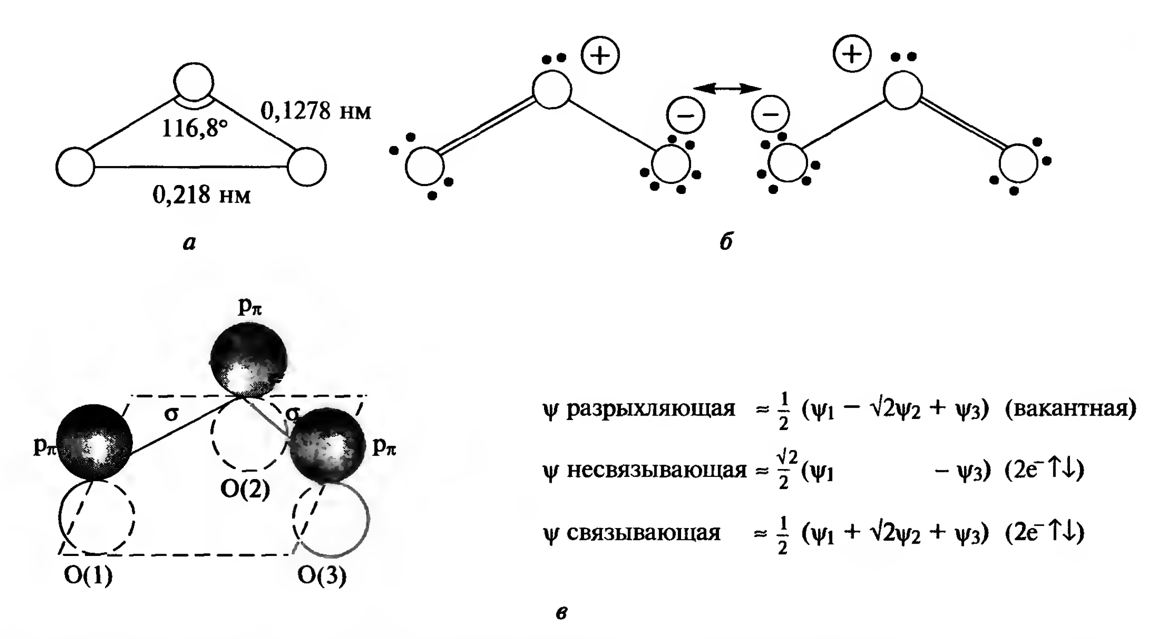


Рис. 14.2. Геометрическая форма молекул O_3 (*а*), описание связи в O_3 с помощью резонанса валентных связей (*б*), орбитали, используемые в описании связи в O_3 методом МО, где ψ_1 — $2p_\pi$-орбиталь O(1) и т.д. (*в*)

$$^3/_2O_2(г) \longrightarrow O_3(г);\ \Delta H^\circ_{обр} = +142{,}7\ кДж \cdot моль^{-1};$$
$$\Delta G^\circ_{обр} = +163{,}2\ кДж \cdot моль^{-1}$$

Другие свойства озона (для сравнения см. свойства дикислорода на с. 565) таковы: плотность при −119,4 °C равна 1,354 г · см$^{-3}$ (жидкость), плотность при −195,8 °C — 1,728 г · см$^{-3}$ (твердое состояние), вязкость при −183 °C равна 1,57 сантипуаз, дипольный момент — 0,54 Д. Жидкий озон неограниченно растворим в CH_4, CCl_2F_2, $CClF_3$, CO, NF_3, OF_2, F_2, но образует двухфазные системы с жидкими Ar, N_2, O_2 и CF_4.

Особенно важное свойство озона — сильное поглощение в ультрафиолетовой области спектра в интервале 220–290 нм (λ_{max} = 255,3 нм); это защищает поверхность Земли и ее обитателей от интенсивного солнечного ультрафиолетового излучения. Действительно, главная причина существования стратосферы — поглощение энергии и соответствующее повышение температуры. Так, температура в атмосфере, которая составляет 20 °C на уровне моря, падает примерно до −55 °C на высоте 10 км, а потом поднимается почти до 0 °C на высоте 50 км, прежде чем снова резко понизиться примерно до −90 °C на высоте 90 км.

В 1974 г. ученые впервые выразили обеспокоенность, что взаимодействие озона с синтезированными человеком фторхлоруглеродными соединениями [21] снижает равновесные концентрации озона и тем самым потенциально грозит катастрофическими последствиями. В 1985 г. в подтверждение этих предсказаний были обнаружены сезонные «озоновые дыры» над Антарктикой [22]. Озоновые дыры небольшой площади впоследствии были обнаружены также над Северным Ледовитым океаном. Описание физических и химических условий, вызывающих сезонное снижение толщины озонового слоя, крайне сложно, однако многие стороны этого вопроса к настоящему времени изучены достаточно хорошо (см. т. 2, с. 194). Опубликовано несколько докладов по проблеме озонового слоя и сообщений о соответствующих международных мерах на правительственном уровне, направленных на полное или частичное восстановление толщины озонового слоя [7, 23–27].

Озон лучше всего получать пропусканием O_2 под давлением 1 атм и температуре 25 °C через концентрически расположенные металлизированные стеклянные трубки, к которым подведен переменный электрический ток с частотой 50–500 Гц при напряжении 10–20 кВ, что обеспечивает возникновение тихого электрического разряда (см. также с. 569). Трубку озонатора, которая нагревается за счет диэлектрических потерь, нужно охлаждать до комнатной температуры, а выходящий газ, который в случае умеренной скорости его подачи содержит до 10% O_3, можно использовать непосредственно или подвергать фракционированию, если требуется более высокая концентрация озона. При получении озона этим способом протекают реакции, которые включают образование атомарного кислорода на поверхности металла, образование возбужденных молекул O_2^* и диссоциативную рекомбинацию ионов:

$$O_2 + O + M \longrightarrow O_3 + M^*; \quad \Delta H^\circ_{298} = -109 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$O_2 + O_2^* \longrightarrow O_3 + O$$

$$O_2^+ + O_2^- \longrightarrow O_3 + O$$

Однако обратная реакция взаимодействия озона с атомарным кислородом высокоэкзотермична, и в том случае, когда хотят получить более высокий выход продукта, ее следует подавлять путем удаления O_3:

$$O_3 + O \longrightarrow 2O_2; \quad \Delta H^\circ_{298} = -394 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Другой способ получения O_3 — ультрафиолетовое облучение O_2; он применяется при получении озона в небольшой концентрации для стерилизации продуктов питания, дезинфекции. Этот же процесс связан с образованием фотохимического смога. Электролиз холодного раствора H_2SO_4 (или $HClO_4$) при очень высокой плотности анодного тока ведет к получению озона в умеренной концентрации, наряду с O_2 и $H_2S_2O_8$ (т. 2, с. 65) в качестве побочных продуктов. Озон также образуется при взаимодействии F_2 с H_2O (т. 2, с. 153) и термическом разложении иодной кислоты при 130 °C (т. 2, с. 215).

Концентрацию озона в смеси O_2/O_3 можно определить, проводя его каталитическое разложение до O_2 в газовой фазе и измеряя увеличение объема. Более удобный способ — иодометрическое определение путем пропускания газовой смеси в щелочной раствор KI с добавлением борной кислоты и титрование выделившегося иода тиосульфатом натрия в подкисленном растворе:

$$O_3 + 2I^- + H_2O \longrightarrow O_2 + I_2 + 2OH^-$$

В этой реакции проявляются два наиболее характерных химических свойства озона: его высокая окислительная активность и его склонность превращаться в атомарный кислород и O_2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в кислой и щелочной среде таковы:

$$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O; \quad E^\circ = +2{,}075 \text{ В}$$

$$O_3 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-; \quad E^\circ = +1{,}246 \text{ В}$$

В кислой среде по потенциалу озон уступает только фтору (т. 2, с. 153), перксенат-иону (т. 2, с. 244), атомарному кислороду, радикалу OH и некоторым другим очень сильным окислителям. Разложение озона протекает очень быстро в кислой среде, однако в щелочной среде эта аллотропная форма более устойчива. При 25 °C период полураспада O_3 в 1 M NaOH примерно 2 мин; соответствующее время для 5 M и 20 M NaOH составляет 40 мин и 83 ч соответственно.

Высокую реакционную способность O_3 иллюстрируют следующие реакции:

$$CN^- + O_3 \longrightarrow OCN^- + O_2$$

$$2NO_2 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2$$

$$PbS + 4O_3 \longrightarrow PbSO_4 + 4O_2$$

$$3I^- + O_3 + 2H^+ \longrightarrow I_3^- + O_2 + H_2O$$

$$2Co^{2+} + O_3 + 2H^+ \longrightarrow 2Co^{3+} + O_2 + H_2O$$

Важная реакция озона — образование озонидов. Если озон пропускать в концентрированный водный раствор щелочи, последний приобретает красный цвет. Впервые это наблюдал X. Шёнбейн в 1866 г., однако существование иона O_3^- было установлено лишь в 1949 г. [28]. Озониды лучше всего получать действием газообразного озона на сухие порошкообразные MOH при температуре ниже −10 °C (или действием смеси O_3 и O_2 на CsO_2) с последующим извлечением с помощью жидкого аммиака (который, возможно, также служит катализатором их образования). Озониды — твердые вещества красно-коричневого цвета, парамагнитные ($\mu = 1{,}74$–$1{,}80\ \mu_B$) [29]; их устойчивость убывает в ряду Cs > Rb > K > Na. Для лития не удалось выделить несольватированный LiO_3, вместо него получен аммиакат $LiO_3 \cdot 4NH_3$. Аналогичным образом устойчивость $M^{II}(O_3)_2$ падает в ряду Ba > Sr > Ca. При температуре выше комнатной MO_3 распадаются, переходя в надпероксиды (см. с. 574); кроме того, они легко подвергаются гидролизу:

$$MO_3 \xrightarrow{\text{нагревание}} MO_2 + {}^1/_2O_2$$

$$KO_3 + H_2O \longrightarrow KOH + O_2 + \{OH\}$$

$$2\{OH\} \longrightarrow H_2O + {}^1/_2O_2$$

Озонид-ион O_3^- имеет ту же симметрию C_{2v}, как сам O_3 и изоэлектронная парамагнитная молекула ClO_2 (см. т. 2, с. 190). Первые попытки изучения озонидов методом рентгеноструктурного анализа были неудачны из-за термической неустойчивости соединений, их высокой реакционной способности, трудности выращивания монокристаллов и склонности к ротационной разупорядоченности [30]. Однако теперь установлено, что ион O_3^- действительно имеет угловую форму; наиболее надежные данные были получены при изучении красных кристаллов $[NMe_4]O_3$ — соединения, которое

неожиданно оказалось достаточно устойчивым (разлагается при 75 °С; для CsO_3 температура разложения 53 °С) [31]. Валентный угол О–О–О равен 119,5(5)°, т.е. ненамного больше, чем у самого O_3, а расстояния О–О и О···О равны 0,1264(4) и 0,2222(4) нм соответственно (см. рис. 14.2).

Озон легко присоединяется к ненасыщенным органическим соединениям [32] и может давать нежелательные поперечные связи (сшивки) в каучуках и других полимерах с остаточными двойными связями, приводя к хрупкости и разрушению органических материалов. Присоединение озона к алкенам дает «озониды», которые могут быть подвергнуты восстановительному расщеплению с помощью смеси Zn/H_2O (или $I^-/MeOH$ и т.п.) с образованием альдегидов или кетонов. Эта реакция, открытая К.Д. Харрисом в 1903 г., долгое время использовалась для определения положения двойных связей в органической молекуле, например:

бутен-1

$$\mathrm{EtCH{=}CH_2 \xrightarrow{O_3} EtCH\overset{O_3}{\frown}CH_2 \longrightarrow EtCHO + HCHO}$$

бутен-2

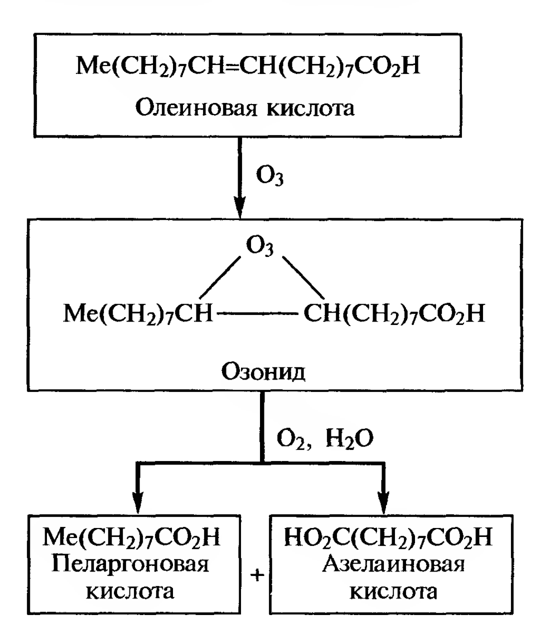
$$\mathrm{MeCH{=}CHMe \xrightarrow{O_3} MeCH\overset{O_3}{\frown}CHMe \longrightarrow 2MeCHO}$$

Образование озонидов осуществляется по трехступенчатому механизму в соответствии со схемой, которую первым предложил в 1951 году Р. Криге [33, 34]:

$$\mathrm{>C{=}C< \; + \; O_3 \longrightarrow \underset{(1)}{-\!\!\!\!\!\!\underset{|}{\overset{|}{C}}\!-\!O\!-\!O\!-\!O\!-\!\underset{|}{\overset{|}{C}}}}$$

$$\mathrm{(1) \longrightarrow \left[\, >C{=}O \; + \; {}^{-}O\!-\!O\!-\!C^{+}\!< \,\right] \longrightarrow \underset{(2)}{>C\!\begin{smallmatrix}O\!-\!O\\ O\end{smallmatrix}\!C<}}$$

Первичные озониды (**1**), которые представляют собой 1,2,3-триоксоланы, образуются в согласованной реакции 1,3-биполярного циклоприсоединения между озоном и алкенами; их можно обнаружить только при очень низких температурах. Например, при –175 °С этен переходит в соединение $\overline{CH_2CH_2OOO}$, которое, как было установлено микроволновой спектроскопией, имеет неплоское строение, длину связи О–О 0,145 нм, валентный угол О–О–О 100° и угол между плоскостями C_2O_2 и O_3, равный 51° [35]. При более высокой температуре первичные озониды самопроизвольно превращаются во вторичные озониды, которые имеют структуру 1,2,4-триоксолана (**2**) и могут быть изучены различными способами, включая спектроскопию ЯМР ^{17}O [36]. Однако обычно озониды не выделяют, а восстанавливают в растворе до альдегидов и кетонов (восстановительное расщепление). Окислительное расщепление (на воздухе или в атмосфере кислорода) приводит к карбоновым кислотам; первым применением данной реакции в промышленности было производство пеларгоновой и азелаиновой кислот из олеиновой кислоты:



Эфиры этих кислот применяются в качестве пластификаторов для поливинилхлорида и других пластмасс.

Из-за высокой реакционной способности, неустойчивости и токсичности O_3 его производят там же, где планируется его применение. Промышленные озонаторы обычно работают при давлении от 1 до 2 атм, электрическом напряжении 15–20 кВ, частоте 50–500 Гц. Концентрация озона на выходе озонатора зависит от конкретных условий и цели

применения; производительность одного аппарата может составлять примерно 10 кг в час или до 150 кг в день; некоторые предприятия синтезируют свыше 1 т озона в сутки. Помимо получения пеларгоновой и азелаиновой кислот, озон используют в производстве пероксоуксусной кислоты из ацетальдегида и в многочисленных неорганических синтезах, основанных на окислительных процессах. При низких концентрациях озон применяют (особенно в Европе) для очистки питьевой воды, поскольку такая обработка не придает воде неприятного вкуса и запаха, как это происходит при хлорировании, а избыточный озон вскоре после обработки распадается с образованием O_2 [37]. В 1977 г. из 1039 предприятий водоочистки, работающих по озоновой технологии, наибольшее число было по Франции (593), Швейцарии (150), Германии (136) и Австрии (42), и только 40 находились вне Европы. Другие области промышленного применения озона — консервирование продуктов на холоду, обезвреживание промышленных выбросов, дезодорирование воздуха и газов, сопровождающих сточные воды [38].

Атомарный кислород

Атомарный кислород крайне недолговечен и обладает исключительно высокой реакционной способностью, что не позволяет выделить его в свободном виде из других веществ. Многие методы получения кислорода в виде атомов дают также другие реакционноспособные или находящиеся в возбужденном состоянии частицы, а это существенно осложняет изучение их свойств. Микроволновое излучение или электрический разряд в чистом газообразном O_2, разбавленном аргоном, дают атомы O в основном состоянии ^3P (2 неспаренных электрона). Более удобный способ получения атомов кислорода в основном состоянии — фотолиз N_2O, сенсибилизированного ртутью, а также фотолиз O_2 или NO_2. В отсутствие Hg фотолиз N_2O дает атомы O в спин-спаренном возбужденном состоянии ^1D; тот же продукт получается при фотолизе O_3 или CO_2.

Самый лучший метод определения концентрации атомарного кислорода — его исключительно быстро протекающая реакция с NO_2 в потоке:

$$O + NO_2 \longrightarrow O_2 + NO$$

Образующийся NO значительно медленнее реагирует с избытком атомарного кислорода, снова переходя в NO_2; реакция сопровождается желто-зеленым свечением.

$$NO + O \longrightarrow NO^* \longrightarrow NO_2 + h\nu$$

Таким образом, систему «титруют» диоксидом азота, пока не прекратится свечение.

Разумеется, атомарный кислород — сильный окислитель и является важнейшим реагентом в химии верхних слоев атмосферы [17, 18]. Его типичные реакции:

$$H_2 + O \longrightarrow OH + H$$

$$OH + O \longrightarrow O_2 + H$$

$$O_2 + O \longrightarrow O_3$$

$$Cl_2 + O \longrightarrow Cl_2O,\ ClO_2$$

$$CO + O \longrightarrow CO_2$$

$$CH_4 + O \longrightarrow CO_2,\ H_2O$$

$$HCN + O \longrightarrow CO,\ CO_2,\ NO,\ H_2O$$

$$H_2S + O \longrightarrow H_2O,\ SO_2,\ SO_3,\ H_2SO_4$$

$$NaCl + O \xrightarrow{\text{вода}} NaClO_3,\ Cl_2,\ NaOH$$

Многие из этих реакций происходят со взрывом или сопровождаются хемилюминесценцией.

14.1.6. Химические свойства дикислорода O_2

Кислород — чрезвычайно реакционноспособный газ, энергично окисляющий многие простые вещества непосредственно при комнатной или повышенной температуре. Несмотря на высокую энергию диссоциации O_2 (493,4 кДж · моль$^{-1}$), такие реакции часто сильно экзотермичны и, начавшись, протекают в дальнейшем самопроизвольно (горение) или даже со взрывом. Хорошо известные примеры — реакции кислорода с углеродом (углем) и водородом. Некоторые простые вещества не реагируют с кислородом напрямую, например некоторые тугоплавкие или благородные металлы, такие как W, Pt, Au, и благородные газы, хотя кислородные соединения известны для всех элементов, за исключением He, Ne, Ar и, возможно, Kr. Такой широкий ряд кислородных соединений обусловил

выбор Менделеевым оксидов для иллюстрации проявления периодического закона (с. 28), а также использование кислорода как стандарта для шкалы атомных масс в те времена, когда атомную массу определяли главным образом исходя из химической стехиометрии (с. 23).

Многие неорганические соединения и все органические вещества также непосредственно реагируют с O_2 при подходящих условиях. Реакция может быть самопроизвольной либо начинаться под действием нагревания, света, электрического разряда, хемосорбции; в ряде случаев необходим катализатор. Полагают, что кислород обычно двухвалентен, хотя его степень окисления меняется в широких пределах и может принимать значения $+^1/_2$, 0, $-^1/_3$, $-^1/_2$, –1 и –2 в выделенных соединения, содержащих частицы O_2^+, O_3, O_3^-, O_2^-, O_2^{2-} и O^{2-} соответственно. Координационное число кислорода в соединениях также меняется в широких пределах (см. табл. 14.3); известны многочисленные соединения, которые могут служить примерами всех КЧ от 1 до 8 (возможно, за исключением 7, для которого найти подходящие примеры гораздо труднее). В основном это широко известные соединения, описание их структуры можно найти в соответствующих разделах данной книги.

Линейное координационное окружение кислорода (КЧ 2) найдено в молекуле трифенилсилилового эфира $[O(SiPh_3)_2]$ [39]. Плоско-треугольная координация атома кислорода (КЧ 3) присутствует в нейтральных газообразных молекулярных частицах Li_3O, Na_3O [40], а также в катионных и анионных комплексах (рис. 14.3, *а*, б). Она также существует в двумерных слоях в структуре типа туннелита $[\mathbf{O}B_6O_8(OH)_2]^{2n-}$ (см. рис. 14.3, *б*) и в трехмерной структуре рутила (т. 2, с. 299).

Плоская координация атома O с КЧ 4 найдена только в NbO, структуру которого можно рассматривать как дефектную структуру типа NaCl с O- и Nb-вакансиями в позициях (000) и ($^1/_2\,^1/_2\,^1/_2$) соответственно, имеющую, таким образом, только три формульные единицы NbO (вместо 4) в элементарной ячейке (см. т. 2, с. 319). Тетраэдрическое координационное окружение кислорода (КЧ 4) обнаружено в «оснóвном ацетате бериллия» (с. 124), а также во многих бинарных оксидах (см. табл. 14.3). Различия в их структуре зависят как от стехиометрии, так и от особенностей геометрии координационного окружения металла: оно плоское в CuO, AgO и PdO, тетраэдрическое в BeO и ZnO, октаэдрическое в случае M_2O_3 и кубическое в MO_2.

Таблица 14.3. Координационная геометрия кислорода

КЧ	Геометрическая форма	Примеры
0	–	Атомарный O
1	–	O_2, CO, CO_2, NO, NO_2, SO_3(г), OsO_4; концевые атомы O_t в P_4O_{10}, $[V(acac)_2O]$ и многих оксоанионов $[MO_n]^{m-}$ (M = C, N, P, As, S, Se, Cl, Br, Cr, Mn и т.д.)
2	Линейная	Некоторые силикаты, например $[O_3Si{-}\mathbf{O}{-}SiO_3]^{6-}$ в $Sc_2Si_2O_7$; $[Cl_5Ru{-}O{-}RuCl_5]^{4-}$; структуры типа ReO_3 (WO_3); коэсит (SiO_2); $[O(SiPh_3)_2]$ [39]
2	Угловая	O_3, H_2O, H_2O_2, OF_2; структуры кремнезема, GeO_2; P_4O_6, многие гетероциклические соединения с мостиковым атомом кислорода (O_μ), комплексы с лигандами, содержащими донорный концевой атом кислорода, например $[B(OMe_2S)F_3]$, $[Sn(OSeCl_2)_2Cl_4]$, $[\{Ti(OPCl_3)Cl_4\}_2]$, $[Hg(OAsPh_3)_2Cl_2]$; комплексы O_2, например $[Pt(PPh_3)_2(O_2)]$
3	Плоский треугольник	Li_3O, Na_3O [40]; $[(HgCl)_3O]^+Cl^-$, $Mg[\mathbf{O}B_6O_6(OH)_6]\cdot 4{,}5\,H_2O$ (макалистерит); $Sr[\mathbf{O}B_6O_8(OH)_2]\cdot 3H_2O$ (тунеллит); структуры типа рутила, например MO_2 (M = Ti; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W; Mn, Tc, Re; Ru, Os; Rh, Ir; Pt; Ge, Sn, Pb; Te)
3	Пирамида	$[H_3O]^+$; аквакомплексы, например $[M(H_2O)_6]^{n+}$; комплексы простых эфиров R_2O и краун-эфиров; металлоорганические кластеры типа $[(\eta\text{-}C_5H_5)_5(O)V_6(\mu_3\text{-}\mathbf{O})_8]$ [41]
4	Плоско-квадратная	NbO (см. пояснения в тексте)
4	Тетраэдр	$[\mathbf{O}Be_4(MeCO_2)_6]$; CuO, AgO, PdO; структура вюрцита, например BeO, ZnO; структура корунда, например M_2O_3 (M = Al, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Rh); структура флюорита, например MO_2 (M = Zr, Hf; Ce, Pr, Tb; Th, U, Np, Pu, Am, Cm; Po)
4	«Качели»	$[Fe_3Mn(CO)_{12}(\mu_4\text{-}\mathbf{O})]^-$ [42]
5	Квадратная пирамида	$[LCu_4(OH)]^{3+}$ [43], $[(InOPr^i)_5(\mu_5\text{-}\mathbf{O})(\mu_2\text{-}OPr^i)_4(\mu_3\text{-}OPr^i)_4]$ [44]
6	Октаэдр	Центральный атом O в $[Mo_6O_{19}]^{2-}$; многие оксиды со структурой типа NaCl, например MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba; Mn, Fe, Co, Ni; Cd; Eu)
7	–	–
8	Куб	Структура типа антифлюорита, например M_2O (M = Li, Na, K, Rb)

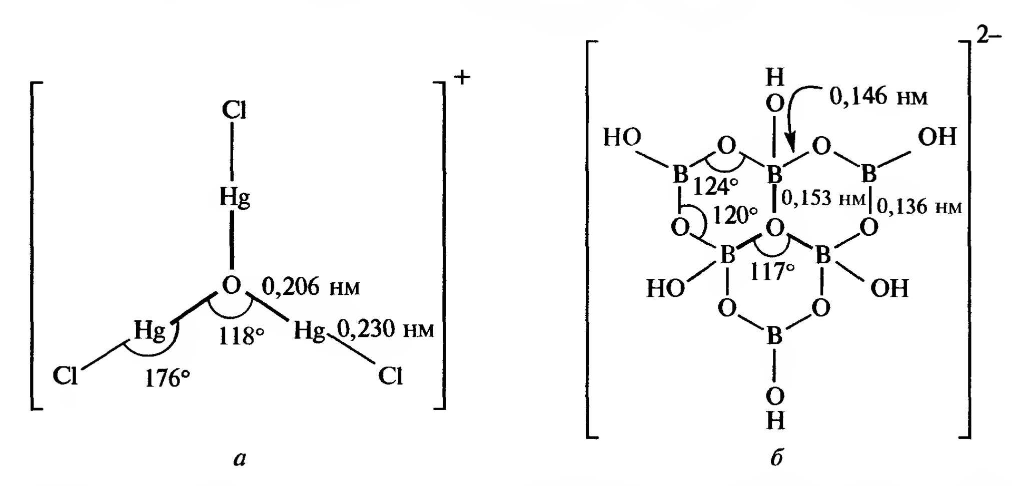


Рис. 14.3. Примеры плоско-треугольного координационного окружения атома кислорода: катион в соединении $[O(HgCl)_3]Cl$ (*а*) и центральный атом O в дискретном анионе $[OB_6O_6(OH)_6]^{2-}$ в макалистерите (*б*) — три гетероцикла в одной плоскости, а шесть групп OH лежат вне плоскости.

Тетраэдрическая координация атома кислорода также встречается в необычных соединениях Na_4O, Na_3OH [40]. Менее распространенный вид координации «качели» (C_{2v}) найден в оксокластерном анионе $[Fe_3Mn(CO)_{12}(\mu_4\text{-}O)]^-$, имеющем форму «бабочки»: мостиковый атом кислорода соединяет «крылья» $Mn(CO)_3$ и $Fe(CO)_3$ и два «шарнирных» фрагмента $Fe(CO)_3$ [42].

Координационное число 5 для атома кислорода обнаружено совсем недавно в кластерном соединении меди(II) состава $[Cu_4(\mu_4\text{-}OH)(\eta^8\text{-}L^*)]$ с мостиковой гидроксильной группой, где центральный плоский фрагмент Cu_4O удерживается кольцевым октадентатным макроциклическим лигандом L*, причем водородный атом OH-группы располагается вертикально над (или под) этой плоскостью [43]. Координация типа квадратной пирамиды существует также в *изо*-пропоксидном кластере индия состава $[(InOPr^i)_5(\mu_5\text{-}O)(\mu_2\text{-}OPr^i)_4(\mu_3\text{-}OPr^i)_4]$ [44] и в некоторых сложных оксокластерах бария $[Ba_5(\mu_5\text{-}O)]$, содержащих μ_2- и μ_3-феноксидные и *трет*-бутоксидные лиганды [45].

Недавно был обнаружен новый пример октаэдрической координации атома O — необычно летучий, растворимый в углеводородах, кристаллический оксоалкоксид бария $[H_4Ba_6(\mu_6\text{-}O)(OCH_2CH_2(OMe)_{14}]$, который быстро образуется при реакции гранулированного Ba с $MeOCH_2CH_2OH$, взятым в виде суспензии в толуоле [46].

Бóльшую часть химических свойств кислорода можно объяснить на основе его электронной конфигурации ($2s^22p^4$), высокой электроотрицательности (3,5) и небольшого размера атома. Так, кислород проявляет большое сходство с азотом (с. 387) в образовании ковалентных связей, склонности к образованию водородных связей (с. 57) и двойных связей (с. 391), хотя химия анионных производных O^{2-} и OH^- значительно обширнее и многограннее, чем у изоэлектронных ионов N^{3-}, NH^{2-}, NH_2^-. Сходство с фтором и фторидами также весьма заметно. Сравнение химических свойств кислорода, серы (т. 2, с. 20) и более тяжелых халькогенов (т. 2, с. 106) см. в гл. 15 и 16.

Одна из наиболее важных реакций дикислорода — взаимодействие с белком гемоглобином, которое служит основой переноса кислорода кровью (т. 2, с. 426) [47]. Другие координационные соединения O_2 обсуждаются в следующем разделе (с. 573).

Еще одна важная особенность химической активности O_2 связана с фотохимической реакцией синглетного O_2 (с. 565) с ненасыщенными или ароматическими органическими соединениями [48–51]. Самые первые работы в этой области выполнены в 1931–1939 гг. Г. Каутским, который заметил, что кислород может гасить флуоресценцию определенного цвета излучения за счет возбуждения до синглетного состояния, причем такие возбужденные молекулы O_2 способны окислять соединения, которые не реагируют с кислородом в его основном триплетном состоянии. Хотя Каутский вполне правильно объяснил свои наблюдения, его точка зрения не была поддержана современниками, и эта работа оставалась незамеченной химиками-органиками в течение 25 лет, пока высокая реакционная способность синглетного кислорода не была повторно обнаружена двумя независимыми группами исследователей в 1964 г. (с. 561). Вызывает недоумение, что изящные эксперименты Каутского и их точное объяснение не смогли убедить современников в его правоте.

Синглетный кислород $^1O_2$ легко можно получить облучением обычного триплетного кислорода $^3O_2$ в присутствии сенсибилизатора (в уравнении он обозначен S); обычно им служат красители типа флуоресцеина, полициклические углеводороды или другие сильно поглощающие свет вещества. При этом происходит разрешенный по спину переход:

$$^3O_2 + {}^1S \xrightarrow{h\nu} {}^1O_2 + {}^3S$$

Чтобы получался кислород в синглетном состоянии $^1\Delta_g$ (с. 565), энергия перехода для сенсибилизатора должна быть больше, чем 94,7 кДж · моль$^{-1}$. При энергии выше 157,8 кДж · моль$^{-1}$ начинается образование O_2 в состоянии $^1\Sigma_g^+$, а выше 200 кДж · моль$^{-1}$ этот продукт становится преобладающим. Кислород в синглетном состоянии $^1\Delta_g$ удобно также получать химическим путем в спиртовом растворе по реакции

$$H_2O_2 + ClO^- \longrightarrow Cl + H_2O + O_2(^1\Delta_g)$$

Другой химический способ состоит в разложении твердых аддуктов озона с триарилфосфитами и подобными соединениями при подходящей температуре:

$$O_3 + P(OPh)_3 \xrightarrow{-78\,°C} O_3P(OPh)_3 \xrightarrow{-15\,°C} O_2(^1\Delta_g) + OP(OPh)_3$$

Реакции $^1O_2$ можно разделить на три типа: 1,2-присоединение, 1,3-присоединение и 1,4-присоединение (подробнее см. [48–51]). Помимо большого значения для синтетической органической химии, синглетный кислород играет важную роль в аутоокислении полимеров (т.е. фотохимическом разложении на воздухе). Для промышленности большое значение имеют методы повышения стабильности товарных полимеров и вулканизированных каучуков. Реакции синглетного кислорода важны также для химических процессов, протекающих в верхних слоях атмосферы.

14.2. Соединения кислорода

14.2.1. Координационная химия: кислород в роли лиганда

Немногие исследования в синтетической химии за последние три десятилетия наделали больше шума и сильнее повлияли на направление последующих работ, чем наблюдение Л. Васка (1963 г.), что плоский 16-электронный комплекс *транс*-$[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ может действовать как обратимый переносчик кислорода в соответствии с равновесием [52]

$$[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2] + O_2 \rightleftharpoons [Ir(CO)Cl(O_2)(PPh_3)_2]$$

Изучение структуры, устойчивости и поиск других металлов, образующих такие комплексы, представляли огромный теоретический интерес, так как могли послужить ключом к пониманию биохимии переносчиков кислорода — металлопротеинов гемоглобина, миоглобина, гемэритрина и гемоцианина. Такие комплексы также были интересны для изучения взаимодействий, сопровождающих гомогенное каталитическое окисление, гетерогенный катализ и действие металлоферментов. Этим вопросам посвящены несколько отличных обзоров [47, 53–64].

Комплексы металл—дикислород со стехиометрией $O_2 : M = 1 : 1$ подразделяют на два основных типа: обычно их называют Ia (надпероксо-) и IIa (пероксосоединениями). Причины такого деления станут понятны ниже (рис. 14.4). Дикислород может также образовывать комплексы в соотношении 1 : 2, в них O_2 становится мостиковым и бидентатным (Ib, IIb) (рис. 14.4). Среди этих четырех классов соединений для переходных металлов наиболее распространен тип IIa (пероксокомплексы), к которым относится и комплекс Васка; однако многие из них не могут служить обратимыми переносчиками кислорода, а некоторые образуются при депротонировании H_2O_2 (с. 591), а не путем

Рис. 14.4. Четыре основных типа координационной геометрии O_2–M. Мостиковые типы Ib и IIb выглядят совершенно одинаковыми, однако они заметно различаются двугранными углами и другими параметрами связи. См. также примечание к табл. 14.5 о недавно открытом уникальном надпероксиде с μ,η^1-мостиком

присоединения молекулярного кислорода. Напротив, мостиковые надпероксопроизводные типа Ib известны только для зеленых кобальтовых комплексов, образующихся при одноэлектронном окислении соответствующих пероксосоединений типа IIb (рис. 14.4).

Во всех случаях образование комплексов сопровождается заметным увеличением длины связи O–O и заметным уменьшением частоты валентных колебаний ν(O–O), что можно интерпретировать как результат переноса электронов атома металла M на разрыхляющие орбитали молекулы O_2 (с. 565), что вызывает ослабление связи O–O. Оба эффекта сильнее выражены для пероксокомплексов (II), чем для надпероксокомплексов (I). Величину эффектов можно оценить, исходя из данных, приведенных в табл. 14.4 [60].

Следует подчеркнуть, что связь O–O в O_2^+ прочнее, чем в O_2, но это не означает, что O_2^+ более устойчив, чем O_2, поскольку удаление электрона из молекулы кислорода, обеспечивающее рост энергии связи, само по себе требует затраты энергии, и эта энергия больше, чем та, которая высвобождается при образовании более прочной связи. Поэтому важно не путать энергию связи и устойчивость вещества. Сравнительные данные для широкого ряда комплексов металлов с дикислородом приведены в табл. 14.5 [60,65]. Следует отметить, что расстояние O–O и колебательные спектры практически не зависят от природы металла и других присоединенных лигандов, а также от того, координирован ли фрагмент O_2 к одному или двум атомам металла-комплексообразователя. Оба класса надпероксидных комплексов характеризуются

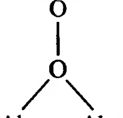
Таблица 14.4. Влияние электронной конфигурации на свойства связи в производных дикислорода

Частицы (группы)	Порядок связи	Соединение	Расстояние O–O, нм	Энергия связи, кДж·моль$^{-1}$	ν(O–O), см$^{-1}$
O_2^+	2,5	$O_2[AsF_6]$	0,1123	625,1	1858
O_2 ($^3\Sigma_g^+$)	2	O_2(г)	0,1207	490,4	1554,7
O_2 ($^1\Delta_g$)	2	O_2(г)	0,1216	396,2	1483,5
O_2^- (надпероксид)	1,5	$K[O_2]$	0,128	–	1145
O_2^{2-} (пероксид)	1	$Na_2[O_2]$	0,149	204,2	842
–OO–	1	H_2O_2(тв)	0,1453	213	882

Таблица 14.5. Свойства известных комплексов дикислорода с металлами [a]

Тип комплекса	Соотношение O_2 : M	Строение	Расстояние O–O, нм (обычный диапазон)	ν(O–O), см$^{-1}$ (обычный диапазон)
Надпероксо- Ia	1 : 1		0,125–0,135	1130–1195
Надпероксо- Ib	1 : 2		0,126–0,136	1075–1122
Пероксо- IIa	1 : 1		0,130–0,155	800–932
Пероксо- IIb	1 : 2		0,144–0,149	790–884

[a] Реакция K_2O с Al_2Me_6 в присутствии дибензо-18-краун-6 (с. 100) дает неожиданно устойчивый анион $[(\mu,\eta^1\text{-}O_2)(AlMe_3)_2]^-$, в котором один из атомов O надпероксидного иона образует мостик между двумя атомами Al (угол Al–O–Al 128°):



В этом новом типе координации связь O–O длинная (0,147 нм) и слабая (что иллюстрирует также очень низкое значение ν(O–O), равное 851 см$^{-1}$); оба параметра по величине ближе к соответствующим параметрам пероксо-, а не надпероксокомплексов [66].

расстоянием *d*(O–O) и частотой колебаний ν(O–O), близкими к соответствующим величинам для надпероксидного иона; аналогичным образом эти величины для обоих классов пероксидных комплексов близки к соответствующим величинам для пероксидного иона. Однако следует отметить, что из этого общего правила есть важное исключение (см. примечание к табл. 14.5).

Надпероксокомплексы с нелинейной конфигурацией фрагмента M–O–O известны только для Fe, Co, Rh и, возможно, еще нескольких переходных металлов, в то время как комплексы типа IIa (аналоги комплекса Васка) известны почти для всех переходных металлов, за исключением металлов групп Sc и Zn и, возможно, Mn, Cr и Fe. Два типа образующихся комплексов представлены на рис. 14.5 и служат иллюстрацией следующим двум реакциям:

$$[Co(3\text{-}Bu^tSalen)_2] \xrightarrow{O_2,\ py} [Co(3\text{-}Bu^tSalen)_2(\eta^1\text{-}O_2)py] \quad (Ia)$$

$$[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2] \xrightarrow{O_2,\ C_6H_6} [Ir(CO)Cl(\eta^2\text{-}O_2)(PPh_3)_2] \quad (IIa)$$

По какому именно типу пойдет реакция, зависит от особенностей связывания в комплексе. Так, ни триметилфосфиновые аналоги иридиевого комплекса Васки, ни соответствующий комплекс родия состава $[Rh(CO)Cl(PPh_3)_2]$ не взаимодействуют с кислородом по этой схеме. Напротив, очень похожий комплекс $[RhCl(PPh_3)_3]$ красного цвета легко реагирует с кислородом в среде дихлорметана с отщеплением PPh_3, образуя коричневый двухъядерный двухмостиковый комплекс $[(PPh_3)_2RhCl\cdot(\mu\text{-}O_2)]_2\cdot CH_2Cl_2$, строение которого показано на рис. 14.6, *а* [69]. Реакция с $[Pt(PPh_3)_4]$ также протекает с отщеплением PPh_3, но в этом случае образуется плоский одноядерный комплекс $[Pt(\eta^2\text{-}O_2)(PPh_3)_2]$ желтого цвета (рис. 14.6, *б*) [70].

Примером комплекса с одним пероксидным мостиком может служить двухъядерный катион $[\{Co(pydien)\}_2O_2]^{4+}$, где pydien — пентадентатный лиганд 1,9-бис(2-пиридил)-2,5,8-триазанонан $NC_5H_4CH_2N(CH_2CH_2N)_2CH_2C_5H_4N$. Комплекс легко образуется при смешивании растворов в этаноле $CoCl_2\cdot 6H_2O$, NaI и лиганда с последующей обработкой полученного раствора кислородом [71]. Строение комплекса показано на рис. 14.7. Такие комплексы с мостиковыми фрагментами O_2 образуют обычно металлы «VIII группы» — (Fe), Ru, Os; Co, Rh, Ir; Ni, Pd, Pt. Единственный пример комплекса элемента главной группы — это $R_2Sn(\mu\text{-}O)\cdot(\mu\text{: }\eta^1,\ \eta^1\text{-}O_2)SnR_2$ ($R = CH(SiMe_3)_2$) с двумя мости-

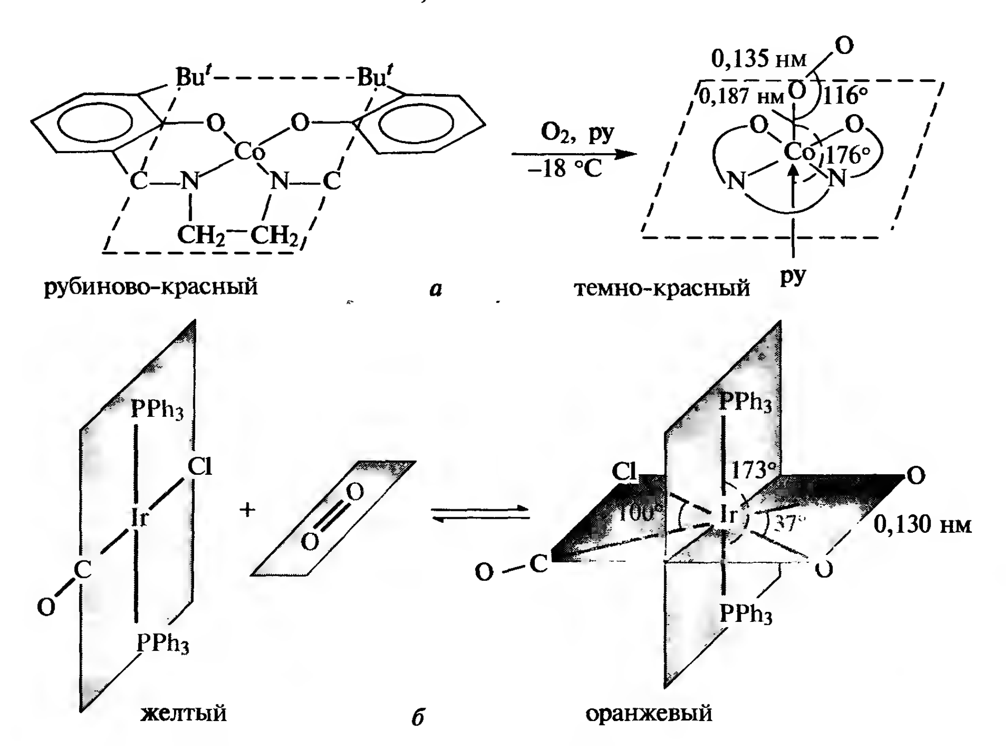


Рис. 14.5. Реакция N,N′-этиленбис(3-Bu^t-салицилидениминато)кобальта(II) с дикислородом и пиридином с образованием надпероксокомплекса $[Co(3\text{-}Bu^tSalen)_2(O_2)py]$; расположение пиридинового лиганда почти компланарное с плоскостью Co–O–O, угол между ними всего 18° [67] (*а*). Обратимая реакция образования пероксокомплекса $[Ir(CO)Cl(O_2)(PPh_3)_2]$; выделенные более темным цветом части комплекса точно копланарны [68] (*б*)

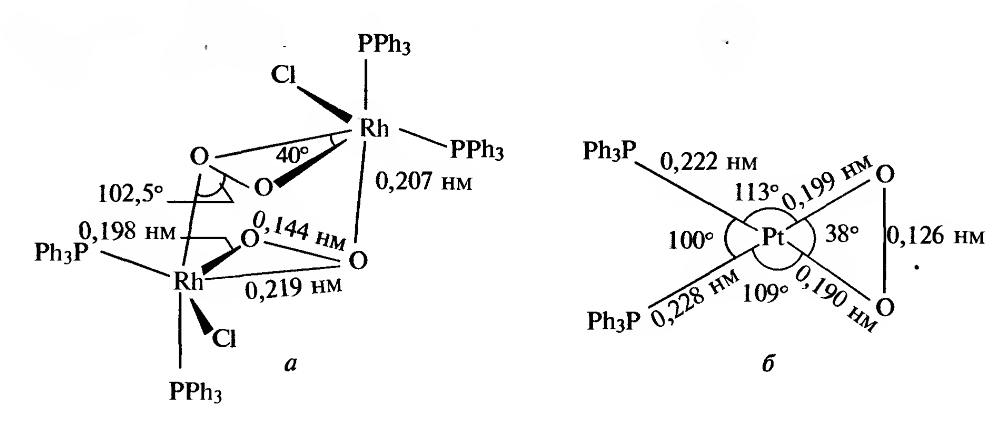


Рис. 14.6. Строение и основные параметры комплексов $[(PPh_3)_2RhCl(\mu\text{-}O_2)]_2$ (*а*) и $[Pt(O_2)(PPh_3)_2]$ (*б*). Данные для второго комплекса менее надежны из-за трудности выращивания кристаллов, пригодных для исследования, и их неустойчивости по отношению к рентгеновскому излучению (погрешность измерения длин связи ± 0,005 нм, погрешность измерения углов ± 2°)

ковыми лигандами, в котором расстояние O–O равно 0,154 нм, $Sn–O_2$ 0,201 нм, угол Sn–O–O 103,3°; Sn–O 0,198 нм, угол Sn–O–Sn 110,3° [72].

Многие одно- и двухъядерные дикислородные комплексы пероксидного типа могут быть также получены другим способом, включающим прямую реакцию комплекса переходного металла с H_2O_2; и действительно, нет оснований считать эти комплексы отличными от тех, что образуются прямым действием кислорода. Многие такие соединения рассмотрены на с. 592 и в главах, посвященных химии переходных металлов, но один пример требует особого внимания, поскольку это первое из пероксо-производных, строение которого была изучено, причем оно включало симметричный двойной бидентатный мостик с «боковой» координацией, соединяющий атомы металла [73]. Строение и основные параметры центрального плоского фрагмента $\{LaO_2La\}$ показаны на рис. 14.8; примечательно большое расстояние O–O, оно существенно больше, чем в самóм ионе O_2^{2-} (с. 574). Бесцветное соединение $[La\{N(SiMe_3)_2\}_2(OPPh_3)]_2O_2$ было получено взаимодействием $[La\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ с Ph_3PO, причем происхождение пероксидных групп остается неясным. Такие же комплексы празеодима (которые неожиданно тоже оказались бесцветными), самария (светло-желтые), европия (оранжево-красные) и лютеция (бесцветные) были получены с хорошими выходами как в ходе аналогичных реакций, так и обработкой $[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ пероксидным соединением $(Ph_3PO)_2 \cdot H_2O_2$ в молярном соотношении 2 : 1.

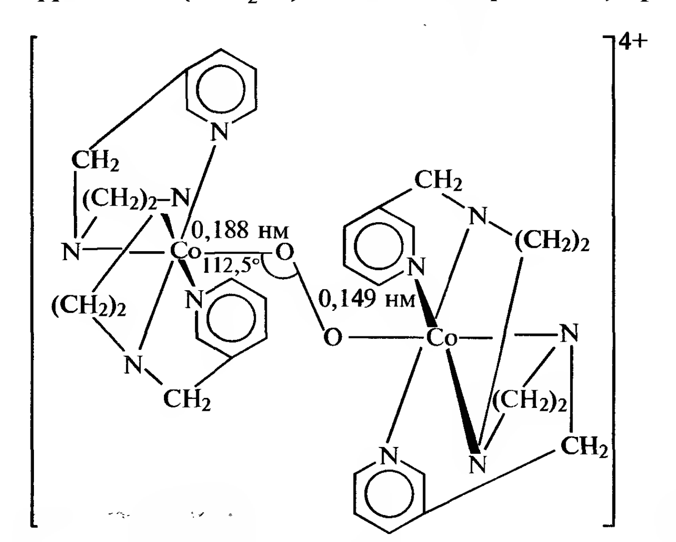


Рис. 14.7. Схематическое изображение строения двухъядерного катиона в $[\{Co(pydien)\}_2O_2]I_4$

Природа связывания металл—кислород в комплексах разных типов стала объектом широкого обсуждения [56, 58–60, 65, 74]. Электронная структура молекулы O_2 (с. 565) делает маловероятной координацию посредством обычного донорно-акцепторного процесса с использованием «ониевой» неподеленной пары электронов (от O_2 к центральному атому металла), который типичен при образовании большинства прочих донорно-акцепторных аддуктов (с. 191). Больше всего дискуссий вызывает вопрос о степени переноса электронов от металла на частично заселенные разрыхляющие орбитали O_2. Сейчас сложилось общее мнение, что

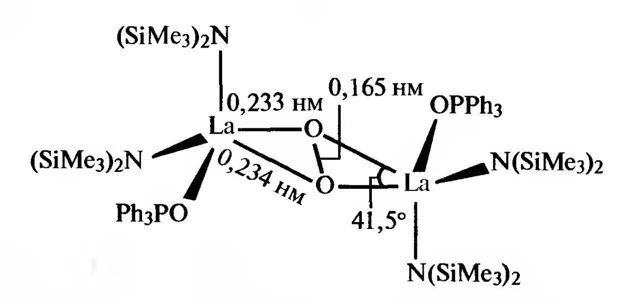


Рис. 14.8. Строение плоского центрального фрагмента мостикового пероксокомплекса $[La\{N(SiMe_3)_2\}_2(OPPh_3)]_2O_2$

существует значительное смещение электронной плотности от d_{z^2}-орбитали металла к разрыхляющим π^*-орбиталям молекулы O_2 с соответствующим повышением формальной степени окисления металла; например, $\{Co^{II}\} + O_2 \rightarrow \{Co^{III}(O_2^-)\}$. Является ли связь между металлом и дикислородом преимущественно ионной или частично ковалентной, в известной степени зависит от природы атома металла и в основном становится проблемой терминологии. Эта проблема исчезает, как только мы начинаем детально разбирать строение с позиций метода молекулярных орбиталей или рассматривать реальное распределение электронной плотности [75] (см. обсуждение этого вопроса на с. 84).

Выдающееся открытие в данной области относится к 1996 г., когда было обнаружено, что аддукт дикислорода и димеди имеет два изомера, которые представляют собой частицу с мостиковым лигандом с боковой координацией $\{Cu(\mu{:}\eta^2,\eta^2\text{-}O_2)Cu\}^{2+}$ либо циклическое ядро $\{Cu(\mu\text{-}O)_2Cu\}^{2+}$, причем их образование обусловлено кристаллизацией комплекса из дихлорметана или тетрагидрофурана соответственно. Две формы могут легко превращаться друг в друга путем расщепления и образования вновь связи O–O; расстояние O–O в двух изомерах составляет ~0,141 нм и 0,229 нм [75a]. Эти результаты чрезвычайно важны для биохимии, в частности для изучения восстановительного расщепления O_2 металлоферментами и выделения O_2 в процессе фотосинтеза.

Комплексы дикислорода интересны не только с точки зрения строения и природы связи; они вступают в разнообразные химические реакции. Как уже отмечено, некоторые из этих реакций имеют уникальное значение в биологической химии [76] и в каталитических системах. Сведения о наиболее простых неорганических реакциях можно обобщить следующим образом: водные растворы кислот дают H_2O_2, а восстановители — координационно ненасыщенные комплексы. Часто дикислородные комплексы способны окислять соединения, которые не реагируют напрямую с молекулярным кислородом, например CO, CO_2, CS_2, NO, NO_2, SO_2, RNC, RCHO, R_2CO, PPh_3 и др. Например:

$$[Pt(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{CO} [(Ph_3P)_2Pt(\mu\text{-}O)_2C{=}O]$$

(цикл: Pt–O–C(=O)–O–Pt)

$$[Pt(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{CO_2} [(Ph_3P)_2Pt\text{–}O\text{–}O\text{–}C(=O)\text{–}O]$$

(пятичленный цикл Pt–O–O–C(=O)–O)

$$[Pt(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{CS_2} [Pt(PPh_3)_2(S_2CO)]$$

$$[Pt(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{NO} [Pt(NO_2)_2(PPh_3)_2]$$

$$[Ir(CO)Cl(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{2NO_2} [Ir(CO)Cl(NO_3)_2(PPh_3)_2]$$

$$[Ir(CO)Cl(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{SO_2} [Ir(CO)Cl(PPh_3)_2(SO_4)]$$

$$[RuCl(NO)(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{SO_2} [RuCl(NO)(PPh_3)_2(SO_4)]$$

$$[Ni(CNBu^t)_2(O_2)] \xrightarrow{4Bu^tNC} [Ni(CNBu^t)_4] + 2RNCO$$

$$[Pt(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{MeCHO} [(Ph_3P)_2Pt\text{–}O\text{–}O\text{–}CHMe\text{–}O]$$

(пятичленный цикл Pt–O–O–CHMe–O)

$$[Ni(CNBu^t)_2(O_2)] \xrightarrow{4PPh_3} [Ni(CNBu^t)_2(PPh_3)_2] + 2Ph_3PO$$

Повышенную реакционную способность координированного дикислорода можно объяснить следующим образом.

1. Диамагнитные свойства большинства дикислородных комплексов могут облегчать вступление их в реакции с образованием диамагнитных продуктов; в противном случае они затруднены из-за требования сохранения спина.
2. Металл может удерживать O_2 и реагент в *цис*-положении, снижая энергию активации окисления, особенно в случае координационно ненасыщенных комплексов.
3. Координированный O_2 обычно частично восстановлен (до O_2^- или O_2^{2-}) и повышенная за счет этого электронная плотность может его активировать.

Чтобы оценить роль перечисленных и других возможных факторов в конкретных случаях, необходимы детальные исследования кинетики и механизма реакций.

14.2.2. Вода

Введение

Вода, без преувеличения, — самое распространенное, доступное и наиболее изученное из всех химических веществ. Ее вездесущность, исключительное значение для жизни человека и ее способность так легко переходить из жидкого в твердое и газообразное состояния обеспечили ей выдающееся положение в мыслях людей, начиная с древней-

ших времен. Вода играет огромную роль в большинстве мифов и служит символическим очищающим и возрождающим средством во многих великих религиях даже в настоящее время. В религии древней Месопотамии, старейшей из тех, по которым у нас есть памятники письменности (~2000 лет до н.э.), богиня первичного моря Намму была «матерью, породившей небо и землю», она была также матерью бога воды Энки — одного из четырех главных богов, управляющих Вселенной. В иудейско-христианской традиции [77] «Дух Бога движется по поверхности вод» и творение продолжается созданием «небесной тверди посреди вод», чтобы отделить небо от земли. Там же (как и в легендах многих других народов) очень выразительно описан Всемирный потоп [78]. Деятельность Иоанна Крестителя [79] и традиционные омовения мусульман перед молитвой — свидетельство глубокого ритуального значения воды.

Светские философы также признавали уникальную природу воды. Так, Фалес Милетский, которого принято считать родоначальником классической традиции в древнегреческой философии, около 585 г. до н.э. провозгласил, что вода — единственный фундаментальный «принцип» природы. Его знаменитое изречение гласит: «Это из воды в разных ее формах состоят земля, атмосфера, небо, горы, боги и люди, звери и птицы, трава и деревья, и животные — вплоть до червей, бабочек и муравьев. Все они не более чем различные формы воды. Молитесь воде!» Хотя на современный взгляд это звучит странно и даже дико, не стоит забывать, что морские беспозвоночные на самом деле на 96–97% состоят из воды, а человеческий эмбрион в первый месяц жизни содержит 93% воды по весу. Аристотель считал воду одним из четырех элементов, помимо земли, воздуха и огня, и это представление о фундаментальной и элементарной природе воды продержалось вплоть до эпохальных экспериментов Г. Кавендиша и других ученых второй половины XVIII в. (с. 39, 561), показавших, что вода является соединением водорода и кислорода [80].

Распространение воды в природе и ее запасы

Водные ресурсы распределены на поверхности Земли очень неравномерно, и вода сильно различается по чистоте (табл. 14.6). Есть пустынные регионы, где выпадает мало осадков и отсутствуют постоянные водоемы, в то же время океаны, вода которых содержит в растворенном виде многие соли, покрывают обширные участки Земного шара; они содержат 97% всех запасов воды и имеют площадь $3{,}61 \cdot 10^8$ км^2 (70,8% всей поверхности Земли). Менее чем 2,7% от всех поверхностных вод нашей планеты приходится на пресную воду; это в основном ледяная шапка Антарктиды и в меньшей степени Арктика. Антарктические ледники покрывают $1{,}5 \cdot 10^7$ км^2; по площади это больше, чем вся континентальная Европа до Урала ($1{,}01 \cdot 10^7$ км^2), США вместе с Аляской и Гавайями ($0{,}94 \cdot 10^7$ км^2) или Австралия ($0{,}77 \cdot 10^7$ км^2). Они содержат примерно $(2{,}5–2{,}9) \cdot 10^7$ км^3 пресной воды. Если эти ледники растопить, все реки Земли будут обеспечены водой более чем на 800 лет. Каждый год около 5000 айсбергов общей массой 10^{12} т (и объемом 10^{12} м^3) отрываются от глетчеров и ледяных шельфов Антарктиды. Каждый айсберг содержит приблизительно 200 млн т чистой пресной воды. Если такой айсберг отбуксировать со скоростью 1–2 км/час, можно доставить 30% этой воды в целости и сохранности в Австралию, причем стоимость этой воды будет в 10 раз меньше, чем в случае обычно применяемых методов опреснения [81]. Транспортировка на судах битого льда из полярных регионов — альтернативный вариант доставки льда, использовалась с перерывами вплоть до конца XIX в.

Пресноводные озера Земли содержат $1{,}25 \cdot 10^5$ км^3 пресной воды, более половины которой приходится на четыре крупнейших озера. Бесчисленные бо-

Таблица 14.6. Мировые запасы воды (расчет)

Ресурсы	Объем, 10^3 км^3	% от общего количества
Соленые воды		
Океаны	1348000	97,330
Соленые озера и внутренние моря	105 [а)]	0,008
Пресная вода		
Полярные льды и глетчеры	28200	2,04
Подземные воды	8450	0,61
Озера	125 [б)]	0,009
Почвенные воды	69	0,005
Атмосферный водяной пар	13,5	0,001
Реки	1,5	0,0001
Всего	1385000	100,0

[а)] Каспийское море — 75% этой величины.
[б)] Более половины этого количества находится в четырех крупнейших озерах мира: Байкал — 26 000; Танганьика — 20 000; Ньяса — 13 000; Верхнее — 12 000 км^3.

лее мелкие озера, ручьи и реки кажутся ничтожными по сравнению с этими гигантами, однако жизнь людей в большей степени зависит именно от повсеместно распространенных малых водных ресурсов, которые в целом все еще превышают потребности человека, а также всего растительного и животного мира. В то же время возникают острые локальные проблемы, обусловленные продолжительными засухами, загрязнением поверхностных вод, заселением более засушливых, пустынных регионов.

Действительно, засухи в определенных районах происходят с древних времен, а загрязнение локальных водных ресурсов стало поводом для беспокойства и предметом деятельности законодателей уже в 1847 г. (Великобритания). К счастью, в настоящее время качество потребляемой воды в большинстве регионов постоянно улучшается (после периода крайнего упадка около сорока лет назад). Между тем мировое сообщество обеспокоено вопросом, в состоянии ли вносимые капиталовложения решить проблемы загрязнения воды [82–85] (см. также с. 448).

Очистка и повторное использование воды сегодня стали важной отраслью промышленности [86]. Методы водоподготовки зависят от источника, предполагаемого использования и требуемого объема. К счастью, человеческий организм очень спокойно относится к изменениям в составе питьевой воды; во многих местах она содержит свыше 0,5 $г \cdot л^{-1}$ растворенных твердых веществ (табл. 14.7). Предварительная водоподготовка состоит в коагуляции (путем внесения квасцов или хлорированного $FeSO_4$ для образования хлопьевидного осадка $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$), фильтровании, умягчении (удалении Mg^{II} и Ca^{II} ионообменным способом) и дезинфекции хлорированием (т. 2, с. 144) или озонированием (с. 570). В индустриально развитых странах потребление воды в промышленности по крайней мере в 10 раз превышает потребление для бытовых нужд. Более того, некоторые технологические процессы в промышленности требуют использования значительно более чистой воды, чем для бытовых нужд. В частности, вода, питающая котлы высокого давления, должна отвечать стандарту по чистоте на уровне 99,999998%, т.е. иметь не более $2 \cdot 10^{-6}\%$ примесей. Эта вода по степени очистки превосходит уран в ядерном реакторе, самое чистое золото или лучшие аналитические реагенты и уступает лишь полупроводниковым германию и кремнию. Однако, в отличие от германия и кремния, воду получают мегатоннами в день.

Таблица 14.7. Стандарты Всемирной организации здравоохранения для питьевой воды

Вещество	Максимальное желательное содержание, $мг \cdot л^{-1}$	Максимальное допустимое содержание, $мг \cdot л^{-1}$
Общее содержание растворенных твердых веществ	500	1500
Магний	30	150
Кальций	75	200
Хлориды	20	60
Сульфаты	200	400

Использование морской воды и воды соленых источников для получения пресной воды также приобретает все большее значение. Обычная пресная вода, получаемая при выпадении атмосферных осадков, не удовлетворяет нужд растущего населения Земли, особенно в полупустынных регионах; поэтому опреснение воды осуществляют во все возрастающих масштабах, чтобы обеспечить нормальное водопотребление в таких местах, как засушливые части Аравийского полуострова. Наиболее часто применяемые методы опреснения — дистилляция (многостадийная перегонка) и ионообменная технология, включая электродиализ и обратный осмос (гиперфильтрацию). Чрезвычайно важное значение этой области химии иллюстрирует тот факт, что том «Опреснение воды» справочника Гмелина [87], где дан обзор 14 000 статей, опубликованных до 1973–1974 гг., уже стало необходимо дополнить новым 360-страничным томом, где собраны материалы еще 4000 статей, появившихся в последующие 4 года [88]. Самое старое письменное сообщение об использовании опреснения относится к библейским временам [89].

Физические свойства и строение

Вода — летучая подвижная жидкость, обладающая рядом аномальных свойств, которые обусловлены наличием множества водородных связей (с. 57). В газовой фазе молекула H_2O имеет валентный угол 104,5° (близкий к тетраэдрическому) и межатомное расстояние 0,0957 нм; дипольный момент 1,84 Д. Некоторые свойства жидкой воды представлены в табл. 14.8 вместе со свойствами тяжелой воды D_2O и тритиевого аналога T_2O (с. 46). Обращают на себя внимание высокая температура кипения (ср. с H_2S и др.), а также температура, отвечающая максимальной плотности воды, и ее существенная зависимость от изотопного состава воды.

Таблица 14.8. Некоторые физические свойства H_2O, тяжелой воды D_2O и T_2O (при 25 °С) [a]

Свойство	H_2O	D_2O	T_2O
Молекулярная масса	18,0151	20,0276	22,0315
Т. пл., °С	0,00	3,81	4,48
Т. кип., °С	100,00	101,42	101,51
Температура, отвечающая максимальной плотности, °С	3,98	11,23	13,4
Максимальная плотность, $г \cdot см^{-3}$	1,0000	1,1059	1,2150
Плотность (25 °С), $г \cdot см^{-3}$	0,99701	1,1044	1,2138
Давление пара, мм рт. ст.	23,75	20,51	~19,8
Вязкость, сантипуаз	0,8903	1,107	—
Диэлектрическая проницаемость ε	78,39	78,06	—
Удельная электропроводность (20 °С), $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$5{,}7 \cdot 10^{-8}$	—	—
Ионное произведение $[H^+][OH^-]$	$1{,}008 \cdot 10^{-14}$	$1{,}95 \cdot 10^{-15}$	$\sim 6 \cdot 10^{-16}$
Константа электролитической диссоциации $K = [H^+][OH^-]/[H_2O]$	$1{,}821 \cdot 10^{-16}$	$3{,}54 \cdot 10^{-17}$	$\sim 1{,}1 \cdot 10^{-17}$
Теплота ионизации, $кДж \cdot моль^{-1}$	56,27	60,33	—
$\Delta H^\circ_{обр}$, $кДж \cdot моль^{-1}$	−285,85	−294,6	—
$\Delta G^\circ_{обр}$, $кДж \cdot моль^{-1}$	−237,19	−243,5	—

[a] Тяжелая вода (с. 46) в настоящее время производится в количестве многих тысяч тонн; ее используют как охлаждающий агент и как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах, поскольку ее поперечное сечение захвата намного меньше, чем у обычной воды: $\sigma_H = 332$ мб, $\sigma_D = 0{,}46$ мб (1 миллибарн = 10^{-21} $см^{-1}$).

К числу необычных и важных свойств воды относятся также высокая диэлектрическая проницаемость и заметная ионная диссоциация. Подвижность ионов $[H_3O]^+$ и $[OH]^-$ в воде аномально высока: $350 \cdot 10^{-4}$ и $192 \cdot 10^{-4}$ $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ при 25 °С ($(50–75) \cdot 10^{-4}$ $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ для большинства других ионов). Причина этого в механизме, включающем перескок протонов и переориентацию с участием ионов и цепей из объединенных водородными связями молекул растворителя (эстафетная проводимость).

Влияние водородных связей проявляется также в аномально больших значениях теплоты и энтропии испарения ($\Delta H_{исп} = 44{,}02$ $кДж \cdot моль^{-1}$ и $\Delta S_{исп} = 118{,}8$ $Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$), высоком поверхностном натяжении (71,97 $дин \cdot см^{-1}$, т.е. 71,97 $мН \cdot м^{-1}$) и довольно большой вязкости. Энергия водородных связей, рассчитанная разными способами, составляет от 5 до 50 $кДж \cdot моль^{-1}$, а в среднем примерно 20 $кДж \cdot моль^{-1}$. Следует также учитывать, что в структуре жидкой воды молекулы объединены водородными связями с малым числом (2–3) соседних, это объясняет аномально низкую плотность воды (в случае обычной плотноупакованной жидкости для молекул такого же размера и массы плотность должна составлять примерно 1,84 $г \cdot см^{-3}$). Структура жидкой воды изучается уже в течение более шестидесяти лет; первая правдоподобная модель была предложена в классической работе Дж. Бернала и Р. Фаулера [90]. Несмотря на многочисленные рентгеноструктурные, нейтронографические, спектроскопические исследования (ИК и КР) и теоретические расчеты термодинамических свойств на основе разных моделей, некоторые детали структуры все еще остаются спорными. Нет даже общего мнения о том, состоит ли жидкая вода из смеси двух или более видов частиц с различной степенью полимеризации или ее лучше описывать как непрерывную структуру с сильно нелинейными водородными связями [91].

Когда вода замерзает, образующаяся кристаллическая форма определяется условиями процесса. Известно по крайней мере девять разных структурных форм льда, фазовые соотношения между ними представлены на рис. 14.9. Кристаллизация жидкой или газообразной воды при атмосферном давлении дает обычный гексагональный лед (I_h), а при очень низких температурах (от −120 до −140 °С) водяной пар кристаллизуется в кубической форме льда I_c. Соотношение между этими двумя формами такое же, как между тридимитом и кристобалитом (SiO_2, с. 322), хотя в обеих формах льда протоны разупорядочены.

Многие формы льда, образующиеся при высоком давлении, также похожи на структуры диоксида кремния (табл. 14.9); в формах II, VIII и IX протоны упорядочены (две последние — низкотемпературные формы льда-VII и льда-III соответственно, в которых протоны разупорядочены). От-

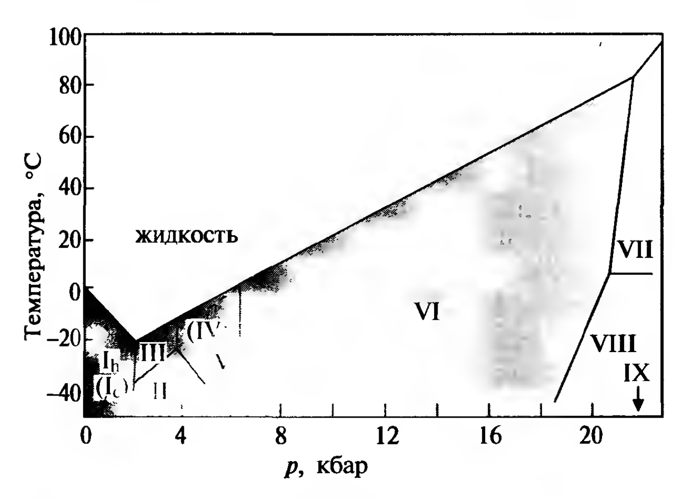


Рис. 14.9. Часть фазовой диаграммы льда (метастабильное равновесие показано пунктирной линией)

метим также, что полиморфные формы высокого давления VI и VII могут существовать при температурах до 80 °С; как и следовало ожидать, все формы высокого давления обладают существенно большей плотностью, чем лед-I. Стеклообразная форма льда может быть получена конденсацией водяного пара при температуре –160 °С или ниже.

В «нормальном» гексагональном льде I_h каждый атом О окружен почти правильным тетраэдром из четырех других атомов кислорода (три на расстоянии 0,2765 нм и один (вдоль оси *c*) — 0,2752 нм). Все углы О–О–О близки к 109,5°; по данным нейтронографии угол Н–О–Н близок к 105°, это означает, что атомы водорода несколько смещены от векторов О–О. Более детальное описание положения разупорядоченных атомов водорода затруднительно. Для фаз II и IX с упорядоченными протонами нейтронографическое исследование тоже дает угол Н–О–Н ~105°, в то время как углы О–О–О составляют 88° и 99° соответственно. Более подробное описание можно найти в ссылках в монографии [92].

Таблица 14.9. Структурные соотношения в полиморфных модификациях льда [92]

Полиморфная модификация	Аналогичная форма кремнезема	Плотность, $г \cdot см^{-3}$	Упорядоченное (О) или разупорядоченное (D) положение
I_h	Тридимит	0,92	D
I_c	Кристобалит	0,92	D
II	—	1,17	O
III }	Китит	1,16	D }
IX }	Китит		O }
IV	См. примечание [а]	—	—
V	Аналоги неизвестны	1,23	D
VI	Эдингтонит [б, в]	1,31	D
VII }	Кристобалит [в]	1,50	D }
VIII }	Кристобалит [в]		O }

[а] В случае H_2O метастабилен; в случае D_2O существование модификации установлено.
[б] Эдингтонит — это $BaAl_2Si_3O_{10} \cdot 4H_2O$ (см. [92], т. 3, с. 156).
[в] Структура состоит из двух взаимопроникающих кристаллических решеток.

Как видно из табл. 14.8. и 14.9, лед-I_h необычен, поскольку его плотность меньше плотности жидкой фазы, с которой он находится в равновесии (свойство, которое имеет решающее значение для сохранения жизни в воде). Когда лед-I_h плавится, в решетке, образованной атомами кислорода с КЧ 4 и объединенной в целое только водородными связями, последние начинают разрушаться (примерно одна из четырех). Этот процесс продолжается по мере нагревания жидкости, вследствие чего становится возможной более плотная упаковка молекул, что в свою очередь ведет к *возрастанию* плотности. Этот эффект противоположен действию теплового движения молекул, которое приводит к расширению жидкости; в результате возникает максимум плотности при 3,98 °С. Дальнейшее нагревание уменьшает плотность, хотя и медленно, поскольку тепловое расширение начинает преодолевать противоположное влияние дальнейшего разрушения водородных связей. Качественное объяснение очевидно, но количественные расчеты плотности, вязкости, диэлектрической проницаемости и т.д. для H_2O, D_2O и их смесей остаются очень трудным делом.

Ранее считалось, что чистый лед имеет низкую, но измеримую электропроводность порядка $1 \cdot 10^{-10}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ при –10 °С. Однако теперь установлено, что такая электропроводность обусловлена почти исключительно дефектами поверхности, а после их удаления лед оказался изолятором с неизмеримо малой проводимостью [93].

Кристаллизационная вода, аквакомплексы и твердые гидраты

Многие соли кристаллизуются из водных растворов не как безводные соединения, а в виде определенных гидратов. В то же время другие твердые фазы содержат различное количество ассоциированной воды, демонстрируя почти непрерывный ряд по степени ассоциации или связывания молекул воды с другими компонентами кристаллов. Удобно выделить пять крайних типов взаимодей-

ствия, хотя границы между ними размыты и неопределенны и многие соединения могут быть отнесены к нескольким типам одновременно.

1. *Молекулы H_2O координированы в катионном комплексе.* Это, по-видимому, наиболее распространенный класс; примерами могут служить $[Be(OH_2)_4]SO_4$, $[Mg(OH_2)_6]Cl_2$, $[Ni(OH_2)_6](NO_3)_2$ и т.п. Атом металла часто имеет степень окисления +2 или +3, невелик по размерам и обладает высокой координирующей способностью. Иногда наблюдается дальнейшее взаимодействие с образованием водородной связи между аквакатионом и анионом, особенно если последний — остаток оксокислоты, например в квасцах $\{[M(OH_2)_6]^+[Al(OH_2)_6]^{3+}[SO_4]_2^{2-}\}$ и родственных соединениях Cr^{3+}, Fe^{3+} и др.

Частицы состава $[H(OH_2)_n]^+$, (H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ и $H_9O_4^+$) — это особый случай, когда катионом служит протон (см. с. 586).

2. *Молекулы H_2O соединены водородными связями с оксоанионами.* Этот тип встречается сравнительно редко; классический пример — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и, вероятно, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Так, в гидратированном сульфате меди одна из молекул воды удерживается более прочно, чем остальные четыре (которые могут быть удалены при выдерживании над P_4O_{10} или нагреванием при пониженном давлении); пятая может быть удалена только нагреванием соединения выше 350 °С (или до 250 °С в вакууме). В кристаллической структуре соединения каждый атом меди координирован четырьмя молекулами H_2O и двумя группами $\{SO_4\}$ в *транс*-октаэдрическом положении (рис. 14.10). Пятая молекула воды не связана с атомом меди, а образует водородные связи (Н-донор) с двумя группами $\{SO_4\}$ у соседних атомов меди и еще две водородные связи (Н-акцептор) с молекулами воды в *цис*-положении у одного из атомов меди. Таким образом, она играет объединяющую роль в связывании различных частиц в непрерывную решетку.

3. *Кристаллизационная вода.* Иногда гидратация катиона либо аниона требуется для того, чтобы достичь лучшей совместимости по размерам частиц, составляющих кристаллическую решетку, и нередко пустóты сформированной таким образом решетки заполняются дополнительными молекулами воды. Так, хотя LiF и NaF — безводные соли, фториды более тяжелых щелочных металлов могут образовывать гидраты определенного состава $MF \cdot nH_2O$ ($n = 2$ и 4 для K; 1,5 для Rb; 2/3 и 1,5 для Cs). Напротив, хлориды KCl, RbCl и CsCl всегда безводные, в то время как LiCl может образовывать гидраты с 1, 2, 3 и 5 молекулами воды; известен также гидрат $NaCl \cdot 2H_2O$. Роль молекул воды, заполняющих пространство, еще более очевидна в случае очень больших частиц, таких как анионы гетерополикислот (т. 2, с. 346), например $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 29H_2O$.

4. *Цеолитная вода.* Большие полости в каркасных силикатах (с. 334) могут легко заполняться молекулами воды. Поскольку специфическое сильное взаимодействие отсутствует, «степень гидратации» может меняться непрерывно и в очень широких пределах. Набухание ионообменных смол и глинистых минералов (с. 332) тоже является примером образования неспецифических гидратов переменного состава.

5. *Клатратные гидраты* [94]. Основную структурную идею цеолитов («хозяин», принимающий «гостей» — молекулы воды) можно инвертировать следующим образом. Поскольку различные формы льда (с. 581) формально родственны формам кремнезема (с. 322), то и $(H_2O)_n$ может образовывать различные структуры с большими полостями. Таким образом, структура самой воды позволяет ей выступать в роли «хозяина» по отношению к различным молекулам-«гостям». Так, полиэдрические каркасы с полостями разного размера могут быть получены из элементарных ячеек, содержащих $12H_2O$, $46H_2O$, $136H_2O$ и т.д. В первой из них (рис. 14.11) наблюдается кубическое расположение 24-вершинных полостей, каждая из которых представляет собой усеченный октаэдр с гранями из атомов кислорода, а каждая молекула H_2O участвует в образовании двух соседних полостей (т.е. $24/2 = 12H_2O$). В центре каждой полости имеется пространство для молекул «гостя» G, т.е. в центре куба и в каждой вершине, что отвечает стехиометрии $[G(G_8)_{1/8}] \cdot 12H_2O$, или $G \cdot 6H_2O$, как в $H[PF_6] \cdot 6H_2O$. Эту структуру можно сравнить с алюмосиликатным каркасом ультрамарина (с. 337).

В более сложном каркасе, включающем 46 молекул H_2O, имеется 6 одинаковых крупных полостей и еще две полости несколько меньшего размера. Если все они заполнены, то на молекулу «гостя» приходится 46/8 молекул воды; т.е. $G \cdot 5^3/_4\,H_2O$, как для клатратов, полученных при высоком давлении для G = Ar, Kr, CH_4, H_2S. Если заполняются только крупные полости, то получается формула $G \cdot 7\,^2/_3H_2O$; она близка к составу классического гидрата хлора, который получил Гемфри Дэви и исследовал Майкл Фарадей. В настоящее время установлено, что состав данного соединения отвечает формуле $Cl_2 \cdot 7^1/_4H_2O$ (заполняется также ~20% более мелких пустот).

В полиэдре, образованном 136 молекулами H_2O, имеется 8 больших и 6 малых полостей. Если

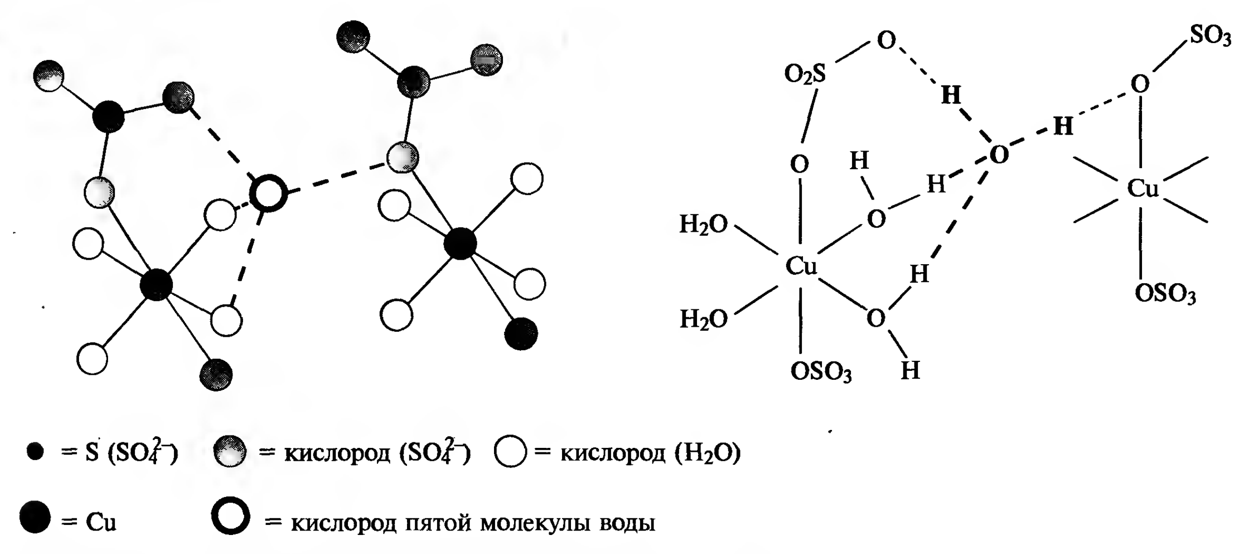


Рис. 14.10. Два варианта изображения повторяющихся структурных единиц в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, показывающие расположение лигандов вокруг атома меди и окружение «особой» молекулы воды

заполнены только большие полости, получится $G \cdot 17H_2O$ (17 = 136/8), например $CHCl_3 \cdot 17H_2O$ и $CHI_3 \cdot 17H_2O$. Если же полости двух видов заполняют молекулы разного размера, получаются такие соединения, как $CHCl_3 \cdot 2H_2S \cdot 17H_2O$. В случае частичного заселения полостей или при частичном замещении воды в каркасе другими соединениями, способными участвовать в водородных связях (например, $[NMe_4]F \cdot 4H_2O$, $[NMe_4]OH \cdot 5H_2O$, $Bu_3^nSF \cdot 20H_2O$, а также $[N(изо\text{-}C_5H_{11})_4]F \cdot 38H_2O$), возможно образование многих более сложных производных. Подробное описание структуры соединений можно найти в монографии [92], а их промышленное применение обсуждается в книге [94].

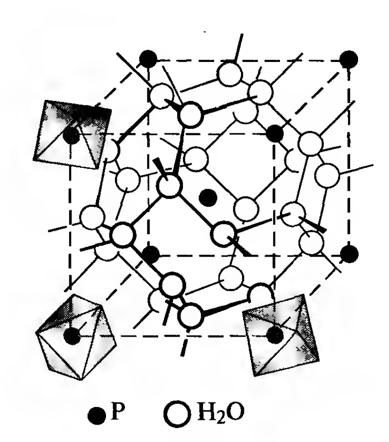


Рис. 14.11. Кристаллическая структура $H[PF_6] \cdot 6H_2O$: показана полость, образованная 24 молекулами воды, атомы O которых располагаются в виде усеченного октаэдра. Октаэдрические частицы $[PF_6]^-$ занимают центр и вершины кубической элементарной ячейки, т.е. ион $[PF_6]^-$ располагается в центре каждой полости [92]

Химические свойства

Вода — прекрасный растворитель, поскольку имеет высокую диэлектрическую проницаемость и ярко выраженную склонность сольватировать растворенные вещества. Многие соединения, как гидраты, так и безводные вещества, растворяются в воде, образуя растворы электролитов, содержащие гидратированные катионы и анионы. Однако детальное обсуждение соотношений растворимости, свободной энергии и энтальпии ионной гидратации, температурной зависимости растворимости и влияния растворенных ионов на структуру водородных связей растворителя выходит за рамки данной книги. Преимущественно ковалентные соединения, такие как EtOH, CH_3COOH, Me_2CO, $(CH_2)_4O$ и т.п., могут иметь высокую или даже неограниченную растворимость в воде, что обусловлено образованием водородных связей растворяемого вещества и растворителя. Ковалентные соединения типа HCl растворяются в воде с образованием ионных растворов за счет гетеролитического расщепления с образованием гидратированных ионов H_3O^+ и Cl^-; процесс растворения иногда сопровождается расщеплением на ионы самого растворителя с образованием, например, $[H_3O]^+[BF_3(OH)]^-$ (с. 191). Из-за высокого сродства к кислороду, которое проявляется у многих элементов, часто происходит сольволитическое расщепление (гидролиз) «ковалентных» и «ионных» связей:

$$P_4O_{10}(тв) + xH_2O \longrightarrow 4H_3PO_4(aq) \quad (с. 471)$$

$$AlCl_3(тв) + xH_2O \longrightarrow [Al(OH_2)_6]^{3+}(aq) + 3Cl^-(aq) \quad (с. 217)$$

Такие реакции рассмотрены в соответствующих главах данной книги при описании отдельных соединений. Особенно важное место среди них занимают реакции получения гидридов различных элементов при гидролизе некоторых сульфидов (с получением H_2S), нитридов (с получением NH_3), фосфидов (PH_3), карбидов (C_nH_m), боридов (B_nH_m) и т.д. Существуют хорошие обзоры по гидрометаллургии (извлечению металлов из рудного сырья с использованием водных растворов при сравнительной низкой температуре) [94а], гидротермальным синтезам [94б] и применению воды в сверхкритическом состоянии как реакционной среды для проведения химических процессов [94в].

Другая важная реакция (между H_2O, I_2 и SO_2) служит основой количественного определения воды, когда она присутствует в малых количествах. Реакция, впервые изученная Р. Бунзеном в 1835 г., была введена в аналитическую практику Карлом Фишером в 1935 г.; Фишер ошибочно полагал, что каждый моль I_2 эквивалентен двум молям H_2O:

$$2H_2O + I_2 + SO_2 \xrightleftharpoons{\text{MeOH, py}} 2HI + H_2SO_4$$

На самом деле реакция протекает количественно только в присутствии пиридина; метанол (растворитель) тоже участвует в реакции, что приводит к стехиометрическому соотношению 1 : 1 между I_2 и H_2O, а именно:

$$H_2O + I_2 + SO_2 + 3py \longrightarrow 2pyHI$$

$$+ \; C_5H_4N{<}\begin{matrix}SO_2\\ |\\ O\end{matrix} \xrightarrow{\text{MeOH}} [pyH][MeOSO_3]$$

Устойчивость такого реагента существенно возрастает при замене MeOH на $MeOCH_2CH_2OH$; последний и служит основой «реактива Фишера», применяемого в настоящее время [95].

Помимо простого растворения, ионной диссоциации и сольволиза первостепенное значение для химии водных растворов имеют еще два типа реакций: кислотно-основные взаимодействия (с. 53) и окислительно-восстановительные реакции. В воде атом кислорода находится в своей низшей степени окисления –2. Стандартные восстановительные потенциалы (с. 407) кислорода в кислом и щелочном растворах приведены в табл. 14.10 [96] и показаны на диаграмме (рис. 14.12). Важно помнить, что если ионы H^+ или OH^- участвуют в электродной полуреакции, то электродный потенциал зависит от pH. Так, для первой реакции из табл. 14.10: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$, $E^\circ = 1{,}229$ В, а реальный потенциал при 25 °C рассчитывается по уравнению

$$E = 1{,}229 + 0{,}05916\,\lg([H^+]\cdot\{p(O_2)\}^{1/4})$$

где $[H^+]$ — концентрация катионов водорода в моль·л$^{-1}$, $p(O_2)$ — парциальное давление газообразного кислорода в атм. При pH 14 значение потенциала уменьшается до 0,401 В (рис. 14.12). Подобным образом для полуреакции $H^+ + e^- \rightleftharpoons {}^1/_2H_2$, E° при pH 0 равен нулю (по определению), а при любых других концентрациях катионов водорода

$$E = -0{,}05916\,\lg(\{p(H_2)\}^{1/2}/[H^+])$$

где $p(H_2)$ — парциальное давление газообразного водорода в атм. Значение потенциала при pH 14 снижается до –0,828 В.

В термодинамически стабильных водных растворах теоретически не должно существовать окислителей с потенциалом выше, чем для пары O_2/H_2O, и восстановителей с потенциалом, имеющим значение ниже, чем у пары H^+/H_2. Однако по причинам, связанным с кинетикой процесса и существованием перенапряжения, эти пределы следует расширить примерно на 0,5 В, как это показано штриховыми линиями на рис. 14.12; такая оценка области устойчивости окислителей и восстановителей в водном растворе более реальна. Вне этих пределов более сильные окислители (например, F_2, $E^\circ = 2{,}866$ В) окисляют воду до O_2, а более сильные восстановители (например, металлический K,

Таблица 14.10. Стандартные восстановительные потенциалы кислорода

Кислые растворы (pH 0)	E°, В	Щелочные растворы (pH 14)	E°, В
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,229	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0,401
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,695	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$	−0,076
$O_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HO_2$	−0,105	$O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$	−0,563
$HO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	1,495	$O_2^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons HO_2 + OH^-$	0,413
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,776	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	0,878
$H_2O_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons OH + H_2O$	0,71	$HO_2^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons OH + 2OH^-$	−0,245
$OH + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,85	$OH + e^- \rightleftharpoons OH^-$	2,02

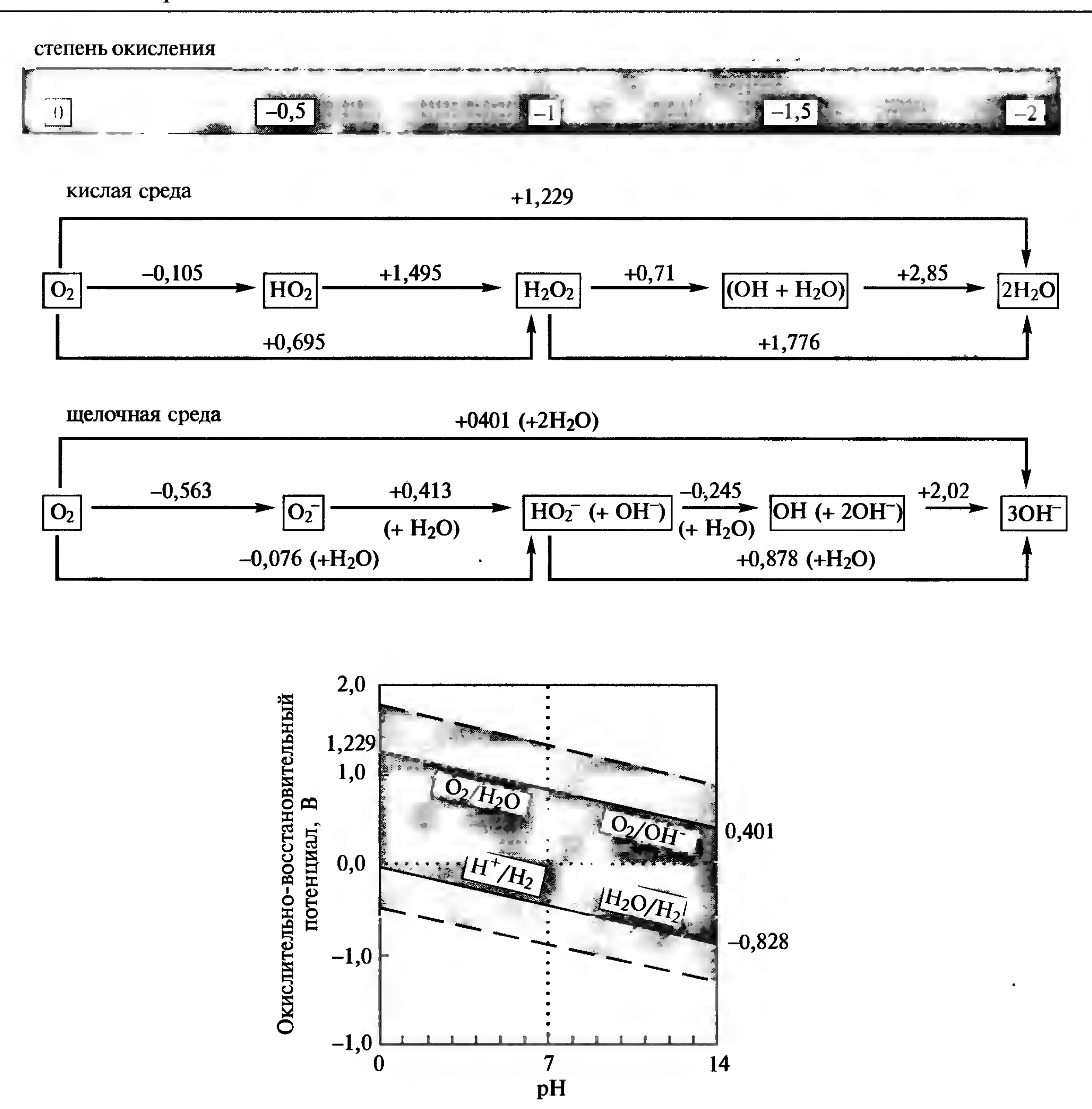


Рис. 14.12. Изменение окислительно-восстановительных потенциалов пар O_2/H_2O и H^+/H_2 (или O_2/OH^- и H_2O/H_2) в зависимости от pH (сплошные линии). Штриховые линии, лежащие на 0,5 В выше и ниже сплошных линий, показывают приблизительные практические пределы значений потенциалов для окислителей и восстановителей в водных растворах, когда сам растворитель окисляется до O_2(г) или восстанавливается до H_2(г)

$E° = -2{,}931$ В) высвобождают из нее водород. Иногда требуется преодолевать еще бóльшие активационные барьеры, и тогда реакции идут только при повышенных температурах (например, $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$, с. 289).

Кислотно-основное поведение водных растворов уже рассмотрено ранее (с. 53). Ионная диссоциация воды хорошо изучена (табл. 14.8) и формально может быть представлена уравнением

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

По теории Брёнстеда (с. 56), растворы с концентрацией H_3O^+ выше, чем в чистой воде, являются кислотами (доноры протонов), а растворы, обогащенные OH^-, — основаниями (акцепторы протонов). Такая же классификация следует из кислотно-основной теории сольвосистем, оперирующей концентрациями характеристических катионов и анионов растворителя H_3O^+ и OH^- — сольвокислот и сольвооснований. По теории Льюиса, H^+ — акцептор электронной пары (кислота), а OH^- — донор электронной пары (основание или лиганд)

(с. 191). Разные определения приводят к расхождениям только в других системах (неводных или без растворителя), особенно если используется апротонная среда, например N_2O_4 (с. 426), BrF_3 (т. 2, с. 178) и т.д.

Рассматривая ряд изоэлектронных частиц (8 валентных электронов) и соответствующие значения сродства к протону в газовой фазе (A_{H^+}, кДж · моль$^{-1}$) [97]:

$$O^{2-} \xrightarrow[(-2860)]{H^+} OH^- \xrightarrow[(-1650)]{H^+} H_2O \xrightarrow[(-695)]{H^+} H_3O^+$$

следует отметить, что только три последних частицы устойчивы в водных растворах. Это вызвано тем, что сродство к протону у O^{2-} настолько велико, что он немедленно отрывает протон от молекулы растворителя, образуя OH^-; как следствие, оксиды никогда не растворяются в воде, не вступая с ней в реакцию, а те из них, которые не взаимодействуют с водой, практически полностью нерастворимы в ней:

$$O^{2-}(тв) + H_2O(aq) \longrightarrow 2OH^-(aq); \; K > 10^{22}$$

Степень гидратации протона и гидроксид-иона в водном растворе была предметов бурных дискуссий [98]. Почти несомненно, что она меняется (как и для многих других ионов) и получаемое гидратационное число зависит как от принятого определения данной величины, так и от выбранного экспериментального метода определения. Присутствие H_3O^+ надежно устанавливается методами колебательной спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^{17}O раствора $HF/SbF_5/H_2{}^{17}O$ в SO_2; при температуре −15 °С наблюдается квартет, который превращается в синглет при подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами, $J(^{17}O–^1H)$ 106 Гц [99]. В кристаллических гидратах присутствуют хорошо изученные частицы ряда H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ и $H_{13}O_6^+$, т.е. $[H(H_2O)_n]^+$, где $n = 1–4, 6$ [100]. Рентгеноструктурное исследование показало присутствие H_3O^+ в моногидратах HCl, HNO_3 и $HClO_4$, в моно- и дигидрате серной кислоты $[H_3O][HSO_4]$ и $[H_3O]_2[SO_4]$. Как и следовало ожидать, катионы H_3O^+ имеют пирамидальную форму подобно изоэлектронной молекуле NH_3, но значения углов H–O–H в значительной степени меняются из-за водородных связей, пронизывающих кристаллы, и составляют 117° в хлориде, 112° в нитрате, 101°, 106° и 126° в $[H_3O][HSO_4]$ [92]. Аналогичным образом меняются длины водородных связей O–H···O; они составляют 0,266 нм в нитрате, 0,254–0,265 нм в $[H_3O][HSO_4]$ и 0,252–0,259 нм в $[H_3O]_2[SO_4]$. Наиболее устойчивая из известных в настоящее время солей гидроксония — это белый кристаллический комплекс $[H_3O]^+[SbF_6]^-$, полученный добавлением стехиометрического количества воды к раствору SbF_5 в безводном HF [101]; он разлагается, не плавясь, при нагревании до 357 °С. Аналогичное соединение $[H_3O]^+[AsF_6]^-$ разлагается при 193 °С.

Дважды гидратированный протон впервые был обнаружен в составе $HCl \cdot 2H_2O$ (1967 г.) и $HClO_4 \cdot 2H_2O$ (1968 г.); теперь подобных примеров известно не менее двух дюжин. Структура частицы схематически показана ниже; конформация может меняться от зигзагообразной в случае перхлората до почти заслоненной для $[H_5O_2]Cl \cdot H_2O$ с промежуточной формой для хлорида. В случае $[H_5O_2]_3^+[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ обнаруженное почти плоское расположение семи атомов катиона — это результат разупорядочения в кристаллах. Расстояние O–H···O, равное обычно 0,240–0,245 нм, для темно-желтого кристаллического соединения состава $[NEt_4]_3[H_5O_2][Mo_2Cl_8H][MoCl_4O(H_2O)]$ составляет всего 0,234 нм — это пример одной из самых коротких связей O–H···O [102]. Детальное изучение кристаллической структуры гидратов гексафторосиликата водорода $H_2[SiF_6] \cdot nH_20$ ($n = 4$; 6; 9,5) показало, что на самом деле они представляют собой вещества с формулами $[H_5O_2]_2[SiF_6]$, $[H_5O_2]_2[SiF_6] \cdot 2H_2O$ и $[H_5O_2][H_7O_3][SiF_6] \cdot 4,5\,H_2O$ [103].

$$\left[\begin{array}{c} H \quad\quad\quad\quad H \\ \;\;\; O — H — O \\ H \quad\quad\quad\quad H \end{array} \right]^+$$

Ионы $[H_7O_3]^+$ и $[H_9O_4]^+$ обнаружены в соединении $HBr \cdot 4H_2O$, которое имеет неожиданно сложную формулу $[H_9O_4]^+[H_7O_3]^+(Br^-)_2 \cdot H_2O$. Строение этих катионов показано на рис. 14.13; видно, что бромид-ион существенно смещает четвертую молекулу воды второго катиона и дает фактически нейтральную частицу $[(H_3O)_2H^+Br^-]$, объединенную водородными связями. Дискретные ионы $[H_7O_3]^+$ обнаружены к настоящему времени примерно в дюжине комплексов; хороший пример — темно-зеленый комплекс $[NEt_4]_2[H_7O_3]_2[Ru_3Cl_{12}]$, в котором два расстояния O–H···O равны 0,245 нм и 0,255 нм, а угол O–O···O равен 115,9° [104]. Такие же геометрические параметры характерны и для гексафторосиликата [103].

Самый крупный из изученных к настоящему времени протонированных кластеров молекул

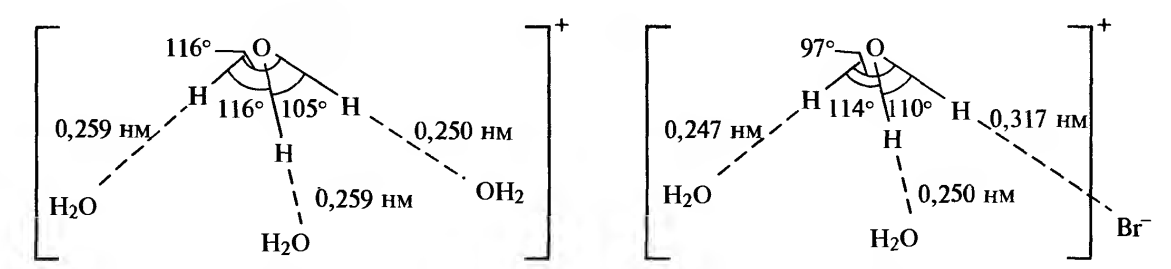


Рис. 14.13. Схематическое изображение строения частиц $[H_9O_4]^+$ и $[H_7O_3]^+\cdots Br^-$ в $HBr\cdot 4H_2O$; указаны валентные углы и расстояния O–H···O (O–H···Br)

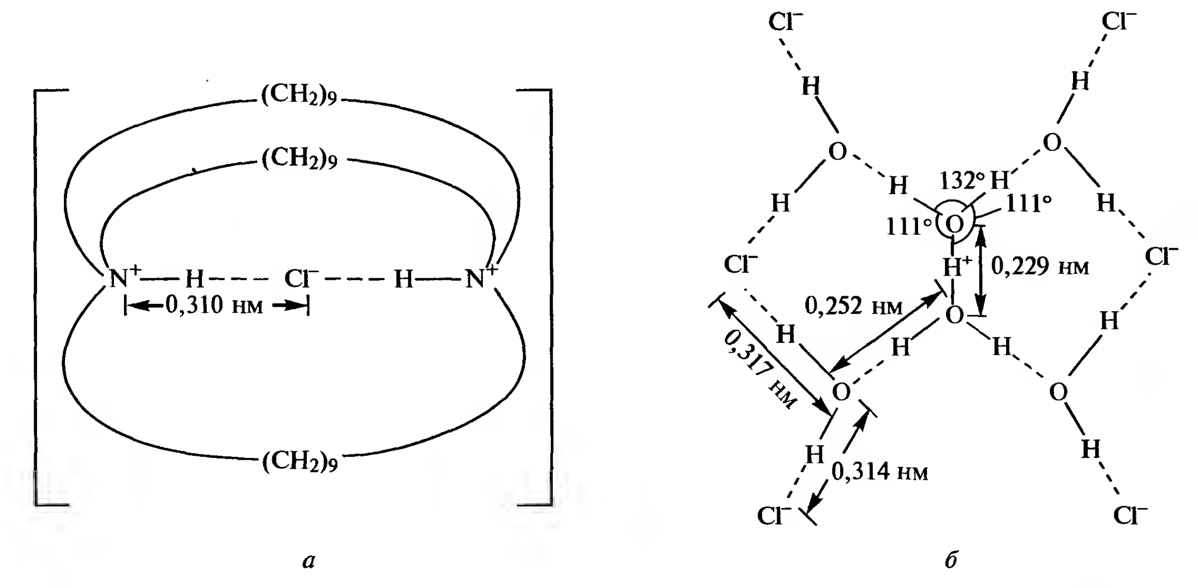


Рис. 14.14. Схематическое изображение строения «клеточного» катиона $[(C_9H_{18})_3(NH)_2Cl]^+$ (*а*) и строения иона $[H_{13}O_6]^+$ (*б*); показаны водородные связи с окружающими его хлорид-ионами. Ион $[H_{13}O_6]^+$ имеет симметрию C_{2h} с очень короткими расстояниями в центральном фрагменте O–H–O, который находится в центре симметрии

воды — это дискретный катион $[H_{13}O_6]^+$, образующийся при кристаллизации соединения с клеточным строением $[(C_9H_{18})_3(NH)_2Cl]^+Cl^-$ из 10%-ного раствора соляной кислоты [105]. Строение «клеточного» катиона показано на рис. 14.14; элементарная ячейка содержит $4\{[(C_9H_{18})_3(NH)_2Cl]Cl[H_{13}O_6]Cl\}$. Гидратированный протон характеризуется коротким симметричным фрагментом O–H–O в центре симметрии и четырьмя более длинными несимметричными связями O–H···O с четырьмя другими молекулами воды. Катион $[H_{13}O_6]^+$ в целом объединен с остальной частью кристаллической решетки посредством водородных связей обычной длины с окружающими хлорид-ионами. Из этих разнообразных примеров ясно, что устойчивость более крупных гидратов протона увеличивается в присутствии больших катионов и/или анионов (противоионов) в кристаллической решетке. Устойчивость может также увеличиваться за счет особенностей строения самого кластерного катиона, как это прекрасно подтверждают частицы $[H_{41}O_{20}]^+$ и $[H_{43}O_{21}]^+$ [106]: эти стабильные группировки включают центральный атом {H} или фрагмент $\{H_3O\}$, который находится внутри пентагонального додекаэдра $\{(H_2O)_{20}\}$, построенного за счет водородных связей; положительный заряд может перемещаться посредством перескока протона, т.е. $[H(OH_2)_{20}]^+$ или $[H_3O(OH_2)_{20}]^+$.

Гидратированные формы гидроксид-иона изучены значительно хуже, хотя моногидрат $[H_3O_2]^-$ был обнаружен в смешанной соли сложного состава $Na_2[NEt_3Me][Cr\{PhC(S){=}N(O)\}_3]\cdot{}^1/_2NaH_3O_2\cdot 18H_2O$, которая получается при добавлении $[NEt_3Me]I$ к раствору трис(тиобензогидроксимато)хромата(III) в водном растворе NaOH [107]. Это соединение склонно терять воду при комнатной температуре, но рентгеноструктурное исследование указывает на присутствие центросимметричного аниона $[HO{-}H{-}OH]^-$ (рис. 14.15). Связи в центральном фрагменте O–H–O очень короткие (0,229 нм) и скорее всего симметричны, хотя центральный атом водорода не был локализован на карте электронной плотности соединения.

Рис. 14.15. Строение центросимметричного иона $[H_3O_2]^-$; показано расположение более длинных водородных связей с соседними молекулами воды

Следует отметить, что $[H_3O_2]^-$ изоэлектронен дифторид-иону $[F–H–F]^-$, который тоже характеризуется очень короткими симметричными водородными связями с расстоянием F···F 0,227 нм (с. 64).

Поливода

Рассказ о поливоде — это захватывающая история огромного количества работ, выполненных для получения и изучения соединения, в конечном счете признанного несуществующим. В период между 1966 и 1973 гг. вслед за публикацией Б.И. Дерягина (СССР) по работе, сделанной в предшествующие годы [108], было опубликовано свыше 500 научных статей по проблеме поливоды. Предполагаемое соединение, называемое аномальной водой, ортоводой, поливодой, сверхводой, циклиметрической водой, сверхплотной водой, водой II и водой-X, было получено в минимальном количестве конденсацией очищенной «обычной воды» в тонких свежевытянутых стеклянных капиллярах с диаметром 1–3 мкм.

Вскоре обнаружились термодинамические трудности, препятствующие самому существованию соединений подобного рода, и ученые предположили, что поливода на самом деле — это взвесь геля диоксида кремния, выщелоченного из стекла (материала капилляра) [109], хотя такая возможность была исключена некоторыми ранними исследователями. Весь арсенал физико-химической аппаратуры был привлечен к решению данной проблемы, и в конце концов было установлено, что аномальные свойства вызваны примесью коллоидной кремниевой кислоты и растворенными соединениями Na, K, Ca, B, Si, N (нитрат), O (сульфат) и Cl (хлорид), извлеченными из стекла агрессивным воздействием конденсирующейся воды [110]. Имеется очень полный, снабженный аннотированными ссылками обзор, который прослеживает историю дискуссий по этому вопросу и рассматривает причины, по которым он так долго не разрешался [111].

14.2.3. Пероксид водорода

Пероксид водорода впервые получен в 1818 г. Ж.Л. Тенаром, который обрабатывал пероксид бария кислотами (с. 121) и затем удалял избыток воды выпариванием при пониженном давлении. Позднее то же соединение было получено гидролизом пероксодисульфатов, полученных электролитическим окислением подкисленных сульфатных растворов при высокой плотности тока:

$$2HSO_4^-(aq) \xrightarrow{-2e^-} HO_3SOOSO_3H(aq) \xrightarrow{2H_2O} 2HSO_4^- + H_2O_2$$

Такой процесс теперь больше не используют, за исключением тех случаев, когда в лаборатории получают D_2O_2:

$$K_2S_2O_8 + 2D_2O \longrightarrow 2KDSO_4 + D_2O_2$$

В промышленном масштабе H_2O_2 сейчас получают почти исключительно самоокислением 2-алкилантрахинонов (см. дополнение 14.3).

Физические свойства

Чистый пероксид водорода — это почти бесцветная (очень бледно-голубая) жидкость, менее летучая и несколько более плотная и вязкая, чем вода. Наиболее важные физические свойства пероксида водорода приведены в табл. 14.11 (аналогичные данные для H_2O см. с. 580). Это соединение смешивается с водой в любом соотношении и образует гидрат состава $H_2O_2 \cdot H_2O$ (т. пл. –52 °С). Добавление воды повышает и без того высокую диэлект-

Таблица 14.11. Некоторые физические свойства пероксида водорода[a]

Свойство	Значение
Т. пл., °С	–0,41
Т. кип., °С (экстрапол.)	150,2
Давление пара (25 °С), мм рт. ст	1,9
Плотность (тв. при –4,5 °С), $г \cdot см^{-3}$	1,6434
Плотность (жидк. при 25 °С), $г \cdot см^{-3}$	1,4425
Вязкость (20 °С), сантипуаз	1,245
Диэлектрическая проницаемость ε (25 °С)	70,7
Электропроводность (25 °С), $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$
$\Delta H°_{обр}$, $кДж \cdot моль^{-1}$	–187,6
$\Delta G°_{обр}$, $кДж \cdot моль^{-1}$	–118,0

[a] Для D_2O_2: т. пл. +1,5 °С; $d_{20} = 1,5348\ г \cdot см^{-3}$; $\eta_{20} = 1,358$ сантипуаз.

рическую проницаемость H_2O_2 (70,7) до максимального значения 121 при ~35% H_2O_2, т.е. существенно выше, чем диэлектрическая проницаемость самой воды (78,4 при 25 °С).

В газовой фазе молекула H_2O_2 принимает скошенную форму с двугранным углом 111,5° (рис. 14.16, *а*). Это следствие взаимного отталкивания связей О–Н и неподеленных пар электронов каждого из двух атомов кислорода. Действительно, H_2O_2 — самая маленькая молекула с затрудненным вращением вокруг одинарной связи; энергетические барьеры вращения составляют 4,62 и 29,45 кДж · моль$^{-1}$ для *транс*- и *цис*-конформации соответственно. Скошенная форма сохраняется в жидком состоянии, несомненно, изменяясь под действием водородных связей, а в кристаллическом состоянии при –163 °С по данным нейтронографического исследования [112] молекула имеет параметры, приведенные на рис. 14.16, *б*. Двугранный угол, особенно чувствительный к наличию водородных связей, уменьшается от 111,5° в газовой фазе до 90,2° в кристаллическом H_2O_2; фактически эта величина проходит полный интервал значений от 90° до 180° (плоская *транс*-конформация) в разных твердых фазах, содержащих молекулы H_2O_2 (табл. 14.12). Расстояние О–О в H_2O_2 соответствует этой величине для одинарной связи (с. 574).

Таблица 14.12. Двугранный угол H_2O_2 в некоторых кристаллических производных

Соединение	Двугранный угол, градусы
H_2O_2(тв)	90,2
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$	101,6
$Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$	103,4
$H_2O_2 \cdot 2H_2O$	129
$Li_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$	180
$Na_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$	180
$NH_4F \cdot H_2O_2$ [114]	180

Химические свойства

В H_2O_2 степень окисления кислорода равна –1 (средняя между O_2 и H_2O) и, как показывают значения восстановительных потенциалов (с. 584), в водных растворах H_2O_2 должен самопроизвольно диспропорционировать. В чистой жидкости протекает реакция

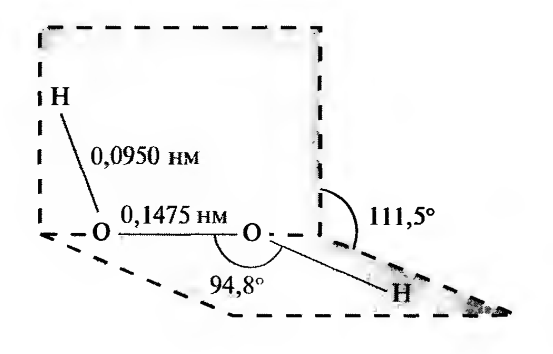
$$H_2O_2(ж) \longrightarrow H_2O(ж) + {}^1/{}_2O_2(г);$$

$$\Delta H^\circ = -98{,}2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

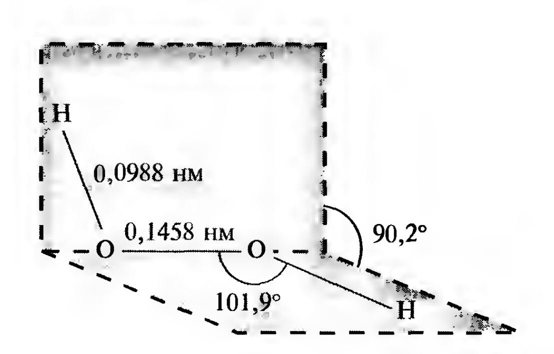
$$\Delta G^\circ = -119{,}2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

На самом деле без катализаторов соединение разлагается чрезвычайно медленно, но реакцию катализируют металлические поверхности (Pt, Ag), MnO_2, следы щелочи (извлеченной из стекла), вот почему H_2O_2 обычно держат в пластиковых или парафинированных сосудах и добавляют стабилизаторы, например мочевину. Даже следовое количество пыли может вызвать разложение со взрывом, поэтому все операции с безводным H_2O_2 или его концентрированными растворами следует вести в «беспылевых» условиях и в отсутствие ионов металлов. Удобным «носителем» H_2O_2 в некоторых реакциях может служить аддукт $(Ph_3PO)_2 \cdot H_2O_2$.

Химия пероксида водорода богата и разнообразна, поскольку он способен, во-первых, быть как окислителем, так и восстановителем (и в кислой, и в щелочной среде), во-вторых, взаимодействовать с протоном в кислотно-основных реакциях, образуя соли катиона пероксония $(H_3OOH)^+$, гидропероксид-иона $(OOH)^-$ и пероксид-иона $(O_2)^{2-}$; в-третьих, участвовать в реакциях с образованием пероксокомплексов металлов и анионов пероксокислот.



а Газовая фаза



б Твердая фаза

Рис. 14.16. Строение молекулы H_2O_2 в газовой фазе (*а*) и в кристаллическом состоянии (*б*)

Дополнение 14.3. Получение и применение пероксида водорода [113]

Пероксид водорода — один из основных химических продуктов, он производится в количестве многих тысяч тонн по технологическому циклу, введенному на заводах германского концерна «И.Г. Фарбениндустри» около 60 лет назад. Поскольку используемые объемы растворителей и органического сырья в несколько сотен раз превышают объем получаемого пероксида водорода, экономические показатели процесса определяются минимизацией потерь. Основной процесс включает растворение 2-этилантрахинона в смеси эфира и углеводорода или спирта и углеводорода и восстановление водородом с помощью никеля Ренея или палладиевого катализатора на подложке до соответствующего хинола. Затем катализатор отделяют и хинол без катализатора снова окисляют в потоке воздуха:

O, O, Et + H_2 —катализатор→ OH, OH, Et

воздух

разделение и повторное растворение

O, O, Et + H_2O_2 (~1%) —выделение и концентрирование→

Полученный H_2O_2 экстрагируют водой и доводят концентрацию до ~30% (по массе) перегонкой при пониженном давлении. Для повышения концентрации до 85% нередко применяют дополнительную перегонку при пониженном давлении.

Мировое производство (в пересчете на 100%-ный H_2O_2) приблизилось к 1,9 млн т в 1994 г., причем половина приходится на Европу и одна пятая — на США. Самая старая и все еще самая большая область применения H_2O_2 — отбеливание тканей, бумажной пульпы, соломы, масел и жиров и т.д. Использование H_2O_2 в быту для осветления волос и в качестве мягкого дезинфицирующего средства несколько снизилось. Пероксид водорода широко применяется в производстве химикатов, особенно пероксобората (с. 196) и пероксокарбоната натрия, которые входят в состав большинства бытовых моющих средств, по крайней мере в Великобритании и Европе. Обычно эти составы включают 15–25% пероксосолей; такая практика менее распространена в США, где их концентрация, если они вообще входят в состав, обычно меньше 10%.

В производстве органических продуктов H_2O_2 используют для получения эпоксидных соединений, пропиленоксида и капролактонов для стабилизаторов поливинилхлорида и полиуретанов, в производстве органических пероксосоединений — инициаторов полимеризации, вулканизаторов и отвердителей; в синтезе особо чистых реактивов, таких как гидрохинон, фармацевтических препаратов (например, цефалоспорина) и пищевых продуктов (например, винной кислоты).

Быстро растет применение H_2O_2 в экологических целях, таких как очистка выбросов путем обработки бытовых и промышленных отходов, например цианидов, дурнопахнущих сульфидов, восстановление окислительной функции сточных вод. Производство H_2O_2 в США для этих и родственных целей повысилось за 10 лет (1984–1994 гг.) с 126 до 360 тыс. т. Пероксид водорода в существенной степени вытеснил хлор как промышленный отбеливатель, поскольку при разложении H_2O_2 образуются только H_2O и O_2. Объемы потребления H_2O_2 для разных целей в Северной Америке (1991 г.) таковы: обработка бумажной пульпы и бумаги — 49%, химические производства — 15%, экологические надобности — 15%, ткани — 8%, иное — 13%.

Способность H_2O_2 служить и окислителем, и восстановителем хорошо известна в аналитической химии. Типичные примеры (не только из области аналитической химии) таковы:

Окислитель в кислой среде:

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2H_2O$$

Подобным образом $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$, $SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$, $NH_2OH \longrightarrow HNO_3$ и т.п.

Восстановитель в кислой среде:

$$MnO_4^- + 2^1/_2H_2O_2 + 3H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 2^1/_2O_2$$

$$2Ce^{4+} + H_2O_2 \longrightarrow 2Ce^{3+} + 2H^+ + O_2$$

Окислитель в щелочной среде:

$$Mn^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Mn^{4+} + 2OH^-$$

Восстановитель в щелочной среде:

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2H_2O + O_2$$

$$2Fe^{3+} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O + O_2$$

$$KIO_4 + H_2O_2 \longrightarrow KIO_3 + H_2O + O_2$$

Следует отметить: если H_2O_2 действует как восстановитель, всегда образуется O_2. Иногда при этом возникает хемилюминенсценция в красной области спектра; если молекула дикислорода образуется в синглетном состоянии (с. 565), например:

Кислая среда:

$$HOCl + H_2O_2 \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- + {}^1O_2^* \longrightarrow h\nu$$

Щелочная среда:

$$Cl_2 + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2Cl^- + 2H_2O + {}^1O_2^* \longrightarrow h\nu$$

Каталитическое разложение H_2O_2 в водном растворе, упомянутое на с. 589, также может рассматриваться как окислительно-восстановительный процесс, и фактически большинство гомогенных катализаторов этой реакции являются окислительно-восстановительными парами, в которых окислитель может окислить H_2O_2 (при этом восстанавливаясь сам), а восстановитель может восстанавливать H_2O_2 (сам при этом окисляясь). Таким образом, исходя из данных, приведенных на с. 584, любой комплекс с восстановительным потенциалом между +0,695 и +1,776 В в кислой среде будет катализировать реакцию разложения H_2O_2 Например:

Fe^{3+}/Fe^{2+}, $E° = +0,771$ В

$$2Fe^{3+} + H_2O_2 \xrightarrow{-2H^+} 2Fe^{2+} + O_2$$

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{+2H^+} 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

Суммарная реакция: $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

$Br_2/2Br^-$, $E° = +1,078$ В

$$Br_2 + H_2O_2 \xrightarrow{-2H^+} 2Br^- + O_2$$

$$2Br^- + H_2O_2 \xrightarrow{+2H^+} Br_2 + 2H_2O$$

Суммарная реакция: $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

Экспериментальное изучение многих таких реакций с применением ^{18}O показало незначительный обмен между H_2O_2 и H_2O; и весь кислород O_2, образующийся когда H_2O_2 выступает в роли восстановителя, получается из него; таким образом, окислитель не разрывает связь О–О, а просто удаляет электроны. Однако не все реакции относятся к гетеролитическим; иногда в них участвуют свободные радикалы, например в системе Ti^{3+}–H_2O_2 и в реактиве Фентона (Fe^{2+}–H_2O_2). Наиболее важные свободные радикалы — это OH и HO_2.

Пероксид водорода — несколько более сильная кислота, чем вода; в разбавленном водном растворе $pK_a = 11,65 \pm 0,02$ (это значение сравнимо с третьей константой диссоциации H_3PO_4, с. 484):

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-;$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HO_2^-]}{[H_2O_2]} = 2,24 \cdot 10^{-12}$$

Наоборот, H_2O_2 намного слабее как основание, нежели вода (примерно в 10^6 раз), и приведенное ниже равновесие сильно смещено вправо:

$$H_3O_2^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + H_3O^+$$

В соответствии с этим соли пероксония $H_3O_2^+$ не могут быть получены из водных растворов, однако их выделяют в виде твердых белых веществ из сильнокислотных безводных растворителей (HF/SbF_5 и HF/AsF_5), например [115]:

$$H_2O_2 + HF + MF_5 \longrightarrow [H_3O_2]^+[MF_6]^-$$

$$H_2O_2 + HF + 2SbF_5 \longrightarrow [H_3O_2]^+[Sb_2F_{11}]^-$$

Эти соли полностью разлагаются уже при комнатной температуре или чуть выше, например:

$$2[H_3O_2][SbF_6] \xrightarrow{45\,°C} 2[H_3O][SbF_6] + O_2$$

Ион $[H_2OOH]^+$, т.е. $(H_3O_2)^+$, изоэлектронен H_2NOH, по данным колебательной спектроскопии он имеет такую же (C_s) симметрию.

Депротонирование H_2O_2 дает HO_2^-; гидропероксиды щелочных металлов существуют в растворе. Жидкий аммиак тоже действует как депротонирующий реагент и образует с H_2O_2 твердое белое вещество состава NH_4OOH (т. пл. 25 °С); ИК-спектроскопия показывает присутствие ионов NH_4^+ и HO_2^- в твердом веществе, однако в расплаве обнаружены только молекулы NH_3 и H_2O_2, объединенные водородными связями [116]. Двукратное депротонирование дает ион O_2^{2-}, это стандартный

способ получения пероксидов переходных металлов [53].

Многие такие соединения рассматриваются в главах, посвященных переходным металлам, а здесь необходимо только отметить, что природа получаемых продуктов очень сильно зависит от условий, что объясняется сочетанием возможных кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций в системе. Например, введение H_2O_2 в щелочные растворы хромата(VI) дает устойчивый продукт красного цвета — парамагнитный тетрапероксохромат(V)-ион $[Cr^V(O_2)_4]^{3-}$ ($\mu = 1{,}80\ \mu_B$), в то время как обработка пероксидом водорода хромата(VI) в кислой среде с последующей экстракцией эфиром и пиридином дает нейтральный пероксохроматный(VI) комплекс $[Cr^{VI}(py)O(O_2)_2]$, который обладает слабым не зависящим от температуры парамагнетизмом (примерно $0{,}5\ \mu_B$). Строение этих двух комплексов показано на рис. 14.17, где также представлена структура коричневого комплекса дипероксотриамминхрома(IV) $[Cr^{IV}(NH_3)_3(O_2)_2]$ ($\mu = 2{,}80\ \mu_B$), получаемого обработкой любого из первых двух комплексов избытком раствора аммиака или непосредственно добавлением пероксида водорода к водно-аммиачному раствору $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Другие методы получения пероксидов металлов, не связанные с депротонированием H_2O_2, включают прямое восстановление O_2 при сгорании электроположительных щелочных и щелочноземельных металлов в кислороде (с. 88, 121). Совсем недавно был получен K_2O_2 (бесцветное кристаллическое вещество) как побочный продукт в синтезе ортонитрата K_3NO_4 (с. 439) путем продолжительного нагревания KNO_3 и K_2O в серебряном тигле при температуре выше 400 °C [120]. Расстояние O–O оказалось равным 0,1541(6) нм, т.е. заметно больше, чем ~0,150 нм (ранее найденное значение для пероксидов щелочных металлов, см. табл. 14.4, с. 574).

Еще одно недавнее достижение — синтез H_2O_3 (HOOOH — озоновый аналог H_2O_2) с выходом 40%. Этот процесс идет при замене O_2 на O_3 в стандартном синтезе H_2O_2 через 2-этилантрахинон при –78 °C (см. с. 590). Полученный H_2O_3 начинает разлагаться примерно при –40 °C с образованием кислорода $^1\Delta(O_2)$, но значительно более устойчив (вплоть до +20 °C) в среде $MeOBu^t$ и подобных растворителей [121].

Пероксоанионы обсуждаются в разделах, посвященных соответствующим элементам: пероксобораты (с. 196), пероксонитраты (с. 428), пероксофосфаты (с. 477), пероксосульфаты (т. 2, с. 65) и пероксодисульфаты (т. 2, с. 65).

14.2.4. Фториды кислорода [122]

Кислород образует несколько бинарных фторидов, из которых наиболее устойчив OF_2. Впервые он был получен 1929 г. при электролизе содержащего некоторое количество воды расплава KHF_2, но в настоящее время его получают реакцией газообразного F_2 с 2%-ным водным раствором NaOH:

$$2F_2 + 2NaOH \longrightarrow OF_2 + 2NaF + H_2O$$

Условия процесса необходимо контролировать, чтобы сделать минимальными потери продукта из-за вторичной реакции:

$$OF_2 + 2OH^- \longrightarrow O_2 + 2F^- + H_2O$$

Фторид кислорода — бесцветный газ с очень сильным неприятным запахом, который конденсиру-

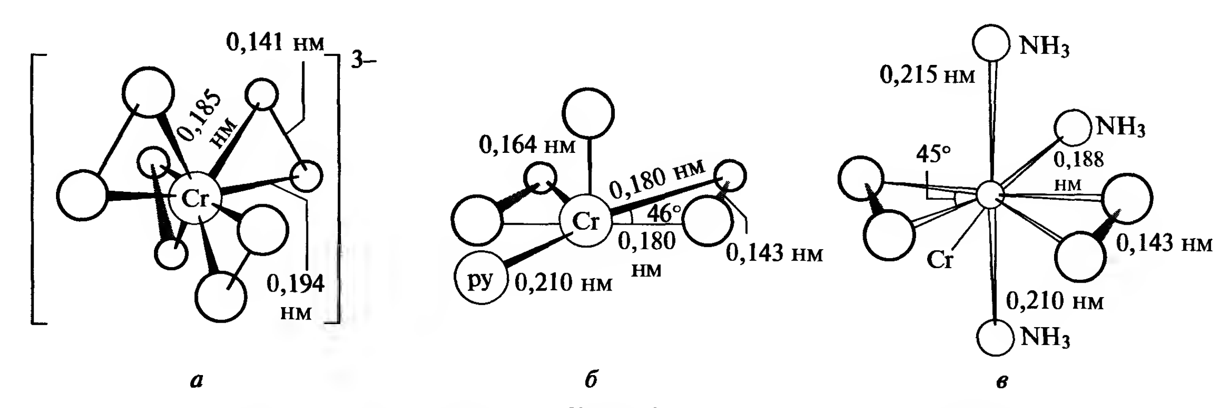


Рис. 14.17. Строение тетрапероксохромат(V)-иона $[Cr^V(O_2)_4]^{3-}$ (*а*) и нейтральных комплексов оксодипероксо(пиридин)хром(VI) $[Cr^{VI}(py)O(O_2)_2]$ (*б*) и дипероксотриамминхром(IV) $[Cr^{IV}(NH_3)_3(O_2)_2]$ (*в*); указаны основные межатомные расстояния и валентные углы. Последнее соединение ранее ошибочно считали надпероксидным комплексом хрома(II) $[Cr^{II}(NH_3)_3(O_2)_2]$ [117], поскольку расстояние O–O было определено в 0,131 нм (пример ошибочной интерпретации неточных данных, что бывает даже в рентгеноструктурных методах) [118]

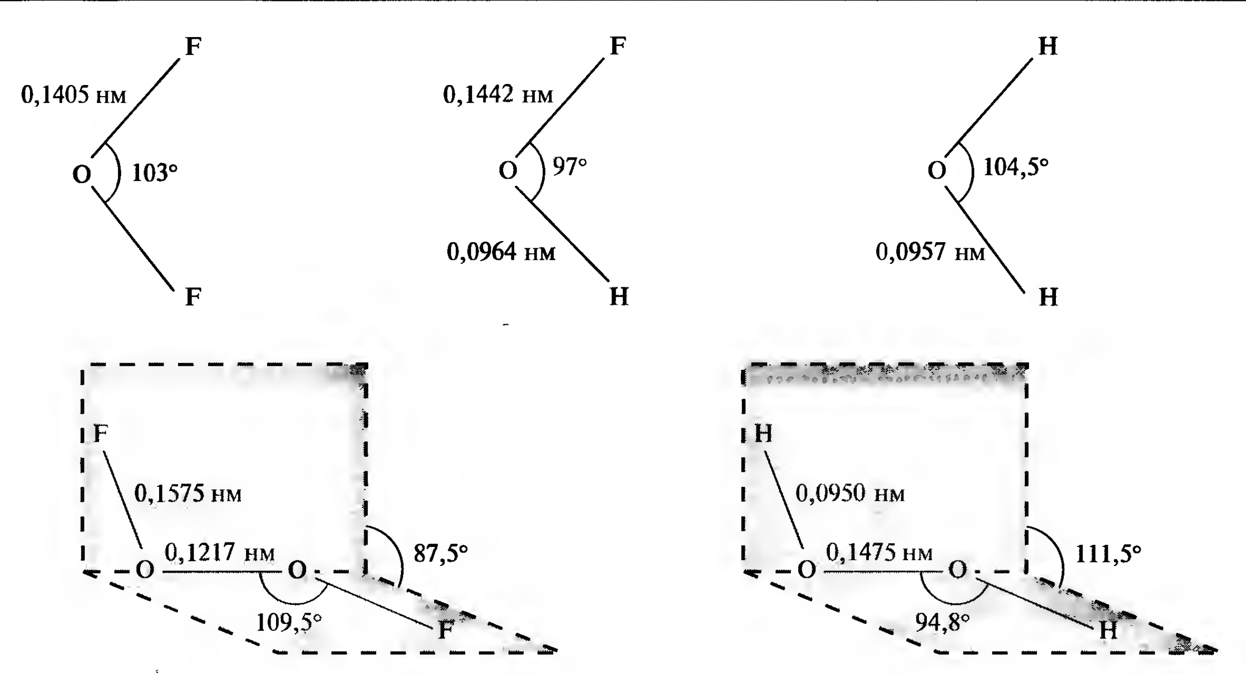


Рис. 14.18. Сравнение геометрических параметров молекул различных газообразных соединений со связями O–F и O–H

ется в светло-желтую жидкость (т. пл. –223,8 °С, т. кип. –145,3 °С). В чистом виде он устойчив до 200 °С в стеклянных сосудах, но выше этой температуры разлагается по радикальному механизму на фтор и кислород. Геометрические параметры молекулы (по данным микроволновой спектроскопии), приведены на рис. 14.18, там же для сравнения показаны родственные молекулы.

Энтальпия образования $\Delta H^\circ_{обр}$ равна 24,5 кДж · моль$^{-1}$, отсюда среднее значение энергии связи O–F составляет 187 кДж · моль$^{-1}$. Дифторид кислорода OF_2 — сильный окислитель и фторирующий агент, хотя и уступающий в этом отношении дифтору. Многие металлы, реагируя с ним, дают оксиды и фториды, фосфор превращается в PF_5 и POF_3, сера — в SO_2 и SF_4, а ксенон дает XeF_4 и оксофториды (т. 2, с. 243); H_2S в смеси с OF_2 взрывается при комнатной температуре. Формально OF_2 является ангидридом «фторноватистой кислоты» HOF, но он не реагирует с водой с образованием такого соединения. Действительно, пытались получить HOF в течение многих десятилетий, но лишь относительно недавно это соединение удалось синтезировать и изучить [123].

Первыми идентифицировали HOF в 1968 г. П. Нобл и Дж. Пиментел; они использовали метод матричной изоляции: смесь F_2 и H_2O замораживали в твердом азоте и подвергали фотолизу при 14–20 K:

$$F_2 + H_2O \rightleftharpoons HOF + HF$$

В 1971 г. М. Стьюдер и Э. Эплмен разработали более удобный способ получения большого количества этого соединения, включающий быструю циркуляцию фтора через U-образную трубку из фторопласта-3, наполненную тефлоновыми кольцами Рашига, смоченными водой и охлажденными до –40 °С. Существенная особенность проведения процесса — присутствие ловушек, в которых поддерживается температура –50° и –79 °С для отделения H_2O и HF (оба реагируют с HOF); продукт реакции (HOF) собирают в ловушке при –183 °С. Полученное белое твердое вещество состава HOF плавится при –117 °С, превращаясь в светло-желтую жидкость, кипящую ниже комнатной температуры. Параметры молекулы HOF приведены на рис. 14.18; примечательно, что валентный угол значительно меньше, чем в случае всех других известных частиц с дважды координированным атомом кислорода в открытой цепи. Соединение состава HOF устойчиво по отношению к разложению на простые вещества, из которых оно состоит: $\Delta H^\circ_{обр}(298) =$ –98,2 кДж · моль$^{-1}$, $\Delta G^\circ_{обр}(298) =$ –85,7 кДж · моль$^{-1}$. Однако HOF быстро разлагается на HF и O_2 при комнатной температуре ($t_{1/2} \approx 30$ мин при 100 мм рт. ст. в сосуде из фторопласта-3 или тефлона). Разложение сильно ускоряется на свету, в присутствии F_2 и на поверхности металлов. HOF быстро реагирует с водой, образуя HF, H_2O_2 и O_2; в кислых растворах вода окисляется преимущественно до H_2O_2, а в щелочных растворах преобладающий продукт — O_2. Ag^I окисляется до Ag^{II}, а BrO_3^- в щелочной среде превращается в неуловимый пербромат-ион BrO_4^- (т. 2, с. 214). Все эти реакции похожи на те, что характерны для F_2 в водной среде; возможно,

при реакции F_2 с водой образуются активные частицы HOF (т. 2, с. 201). Ионные соли «гипофтористой» кислоты не существуют, но ковалентные «гипофториты» были обнаружены несколько десятилетий назад; это высокореакционноспособные (иногда взрывчатые) газы, например:

$$KNO_3 + F_2 \longrightarrow KF + O_2NOF \text{ (т. кип. –45,9 °C)}$$

$$SOF_2 + 2F_2 \xrightarrow{CsF} F_5SOF \text{ (т. кип. –35,1 °C)}$$

$$HClO_4\text{(конц.)} + F_2 \longrightarrow HF + O_3ClOF \text{ (т. кип. –15,9 °C)}$$

Дифторид дикислорода O_2F_2 лучше всего получать пропусканием тихого электрического разряда через смесь газообразных F_2 и O_2 при низком давлении; состав продуктов сильно зависит от условий процесса, максимальный выход O_2F_2 достигается при использовании смеси газов в соотношении 1 : 1, давлении 7–17 мм рт. ст., силе тока 25–30 мА и напряжении 2,1–2,4 кВ. По другому способу для получения чистого O_2F_2 смесь жидких O_2 и F_2 в реакторе из нержавеющей стали при –196 °C подвергают действию ионизирующего излучения (3 МэВ, 1–4 ч). O_2F_2 — вещество желтого цвета как в твердом, так и в жидком состоянии (т. пл. –154 °C, т. кип. –57 °C, экстрапол.). Он значительно менее устойчив, чем OF_2, и даже при –160 °C разлагается со скоростью 4% в сутки. Разложение по радикальному механизму при температуре выше –100 °C идет быстро. По строению молекула O_2F_2 (рис. 14.18) напоминает H_2O_2, но расстояние O–O значительно меньше (ср. с 0,1207 нм для O_2(г)). Напротив, расстояние O–F необычно велико по сравнению с OF_2 и HOF (рис. 14.18). Эти особенности коррелируют с энергиями диссоциации:

$$D(\text{FO–OF}) = 430 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$D(\text{F–OOF}) \approx 75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Данные масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и ЭПР подтверждают диссоциацию OF_2 на радикалы F и OOF, а низкотемпературные исследования позволили установить существование димера состава O_4F_2, который представляет собой темное красно-коричневое твердое вещество (т. пл. –191 °C). Загрязненный O_4F_2 также можно получить действием тихого электрического разряда, а вещество, которое ранее считали отвечающим формуле O_3F_2, вероятно, представляет собой смесь O_4F_2 и O_2F_2. Дифторид дикислорода, разумеется, очень сильный окислитель и фторирующий реагент даже при очень низких температурах (–150 °C). Он превращает ClF в ClF_3, BrF_3 в BrF_5, SF_4 в SF_6; те же продукты получаются из HCl, HBr и H_2S, например:

$$H_2S + 4O_2F_2 \longrightarrow SF_6 + 2HF + 4O_2$$

В последние несколько десятилетий интерес к получению энергичных окислителей для ракетного топлива стимулировал изучение пероксосоединений элементов с высокой электроотрицательностью. Хотя практическое применение соединений пока не реализовано, многочисленные новые вещества такого типа уже получены и исследованы, например:

$$2SO_3 + F_2 \xrightarrow[\text{выход 90\%}]{160\text{ °C, катализатор } AgF_2} FO_2SOOSO_2F$$

$$2SF_5Cl + O_2 \xrightarrow{h\nu} F_5SOOSF_5 + Cl_2$$

$$2COF_2 + OF_2 \xrightarrow{CsF} F_3COOOCF_3$$

Эти соединения — летучие жидкости или газообразные вещества (табл. 14.13); их многочисленные химические реакции рассмотрены в обзоре [124].

14.2.5. Оксиды

Различные варианты классификации

Оксиды известны для всех элементов периодической системы, за исключением легких благородных газов, и большинство химических элементов образует не одно бинарное соединение с кислородом. Оксиды чрезвычайно разнообразны по свойствам.

Таблица 14.13. Свойства некоторых фторированных пероксидов

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C
FO_2SOOSO_2F	−55,4	67,1	F_3COONO_2	–	0,7
FO_2SOOF	–	0	$F_3COOP(O)F_2$	−88,6	15,5
FO_2SOOSF_5	–	54,1	F_3COOCl	−132	−22
F_5SOOSF_5	−95,4	49,4	$(F_3C)_3COOC(CF_3)_3$	12	98,6
F_5SOOCF_3	−136	7,7	$F_3COOOCF_3$	−138	−16

Так, по летучести они представляют весь спектр от трудно конденсируемых газов типа CO (т. кип. –191,5 °C) до тугоплавких оксидов типа ZrO_2 (т. пл. 3265 °C, т. кип. ~4850 °C). Подобным образом различаются их электрические свойства: от прекрасных изоляторов (например, MgO), через полупроводники (например, NiO) до хороших проводников металлического типа (например, ReO_3). Они могут быть точно стехиометрическими по составу или демонстрировать изменение стехиометрии в узком или широком интервале составов. Оксиды могут быть термодинамически устойчивыми или неустойчивыми по отношению к разложению на простые вещества, термически стабильными или нестабильными, высокореакционноспособными к обычным реагентам или почти полностью инертными даже при очень высоких температурах.

Для такого широкого круга соединений с таким спектром свойств любая классификация оказывается либо чересчур упрощенной (и поэтому не вполне правильной), либо слишком сложной (и неприменимой на практике). Классификация оксидов, которая и удобна, и полезна, основана на их кислотно-основных свойствах, она может быть дополнена классификацией, которая подчеркивает структурные связи между оксидами. Общие классификации, основанные на окислительно-восстановительных свойствах или возможных моделях связи, оказались не столь полезными, хотя они порой используются при обсуждении более узких групп соединений.

Кислотно-осно́вная классификация [125] базируется главным образом на термодинамических свойствах гидроксидов в водном растворе, поскольку сами оксиды нерастворимы (с. 586). Оксиды подразделяют на следующие типы:

кислотные: например, большинство оксидов неметаллов (CO_2, NO_2, P_4O_{10}, SO_3 и др.);

осно́вные: например, оксиды электроположительных элементов (Na_2O, CaO, Tl_2O, La_2O_3 и др.);

амфотерные: оксиды менее электроположительных элементов (BeO, Al_2O_3, Bi_2O_3, ZnO и др.);

нейтральные (*несолеобразующие*): оксиды, которые не реагируют с водой, кислотами и основаниями в водном растворе (CO, NO и др.).

Периодические закономерности для этих свойств химических элементов хорошо известны (с. 33). Так, для элементов заданного периода оксиды меняются от сильноосновных, через слабоосновные, амфотерные и слабокислотные до сильнокислотных (например, Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_4O_{10}, SO_3, ClO_2). Кислотность также растет с повышением степени окисления (например, MnO < Mn_2O_3 < MnO_2 < Mn_2O_7). Точно так же уменьшается основность оксидов лантанидов с ростом атомного номера от La до Lu. В главных группах основность оксидов растет с увеличением атомного номера сверху вниз по группе (например, BeO < MgO < CaO < SrO < BaO), а в последних группах переходных элементов наблюдается противоположная тенденция. Кислотно-основные взаимодействия также могут быть использованы для классификации типов реакций а) одних оксидов с другими (например, CaO и SiO_2); б) оксидов с оксосолями (например, CaO и $CaSiO_3$); в) оксосолей друг с другом (например, Ca_2SiO_4 и $Ca_3(PO_4)_3$) и для предсказания продуктов таких реакций [126]

Если построить графики зависимости термодинамических и других физических свойств бинарных оксидов (например $\Delta H^\circ_{обр}$, $\Delta G^\circ_{обр}$, температуры плавления и др.) от атомного номера, то можно выявить характерные закономерности и отклонения от них, а построение таких графиков с использованием доступных справочных данных [127] может служить полезным и поучительным упражнением [128].

Структурная классификация оксидов подразделяет их на молекулярные, т.е. состоящие из дискретных частиц, и бесконечные в одном или нескольких направлениях, т.е. цепочечные, слоистые или трехмерные каркасы. Некоторые типичные примеры приведены в табл. 14.14; подробное описание структуры приведено в разделах, посвященных соответствующим химическим элементам. Тип структуры, который реализуется в каждом конкретном случае, зависит, очевидно, не только от стехиометрии, но также от относительных размеров атомов и способности образовывать двойные p_π-связи с кислородом. В структурах, которые принято описывать как «ионные», радиус 6-координированного O^{2-} (0,140 нм) больше, чем радиусы любых 6-координированных катионов (за исключением Rb^{I}, Cs^{I}, Fr^{I}, Ra^{II}, Tl^{I}), и близок к радиусам K^{I} (0,138 нм) и Ba^{II} (0,135 нм) [129]. В соот-

Таблица 14.14. Структурные типы бинарных оксидов в твердом состоянии

Структурный тип	Примеры
Молекулярные структуры	CO, CO_2, OsO_4, Tc_2O_7, Sb_2O_6, P_4O_{10}
Цепочечные структуры	HgO, SeO_2, CrO_3, Sb_2O_3
Слоистые структуры	SnO, MoO_3, As_2O_3, Re_2O_7
Трехмерные структуры	См. текст

ветствии с этим структуру многих оксидов можно описать как плотнейшую упаковку из атомов кислорода с катионами в пустотах, часто в октаэдрических. Для «катионов», которые имеют очень маленький (скажем, меньше 0,05 нм) эффективный ионный радиус, особенно если они несут высокий формальный заряд, структурный тип и связывание лучше описывать как ковалентные, особенно если π-взаимодействие увеличивает прочность концевых связей M=O ($M = C$, N, P^V, S^{VI} и т.д.). Так, для оксидов с формулой MO координационное число 1 (отдельные молекулы) найдено для CO и NO, хотя последний стремится к координационному числу 2 (димеры, с. 417). С несколько бóльшими катионами Be^{II} и Zn^{II} получается структура вюрцита (4 : 4), в то время как двухзарядные катионы еще большего размера стремятся принять структуру хлорида натрия (6 : 6) (M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cd, Eu и др.).

Такая же закономерность наблюдается для оксидов $M^{IV}O_2$ в 14-й группе периодической системы. Маленький атом углерода с его способностью образовывать p_π–p_π-связи с кислородом дает линейную молекулярную структуру O=C=O. Атом кремния несколько больше по размеру и менее склонен к образованию двойных связей (с. 340), он окружен четырьмя атомами кислорода, соединенными с ним преимущественно одинарными связями в большинстве форм SiO_2 (с. 322); отсюда координационная геометрия 4 : 2. Аналогичным образом, GeO_2 образует структуру кварца; кроме того для него известна форма рутила (координация 6 : 3) (т. 2, с. 299). SnO_2 и PbO_2 также относятся к типу рутила (TiO_2), а самые крупные в 4-й группе катионы Zr и Hf реализуют в своих диоксидах структуру флюорита (8 : 4) (с. 120). Другие крупные катионы, дающие диоксид со структурой флюорита, — это Po; Ce, Pr, Tb; Th, U, Np, Pu, Am, Cm. Наоборот, для монооксидов щелочных металлов M_2O характерна структура антифлюорита (с. 88). Эти простые идеи могут быть развиты далее [130].

Нестехиометрия

Переходные элементы, для которых изменение степени окисления легко осуществимо энергетически, часто образуют оксиды, сульфиды и другие бинарные соединения нестехиометрического (переменного) состава. Для небольших отклонений от стехиометрии разумен термодинамический подход, но при больших отклонениях структурные соображения становятся важнее, так что следует учитывать возможность термодинамически нестабильных, но кинетически обособленных фаз. Эти идеи обсуждаются ниже, а более подробные пояснения можно найти в других публикациях [131–134].

Любой кристалл, находясь в контакте с паром одного из входящих в его состав компонентов, является потенциально нестехиометрическим соединением, поскольку для истинного термодинамического равновесия необходимо, чтобы состав твердой фазы зависел от концентрации (парциального давления) указанного компонента в газовой фазе. Если твердая и газовая фазы равновесны друг относительно друга ($\Delta G = 0$) при данных температуре и давлении, то изменение давления должно привести к изменению (хотя бы незначительному) состава твердой фазы, если энергия активации этого процесса не слишком высока при данной температуре. Такие отклонения от идеальной стехиометрии подразумевают изменение степени окисления по крайней мере некоторых ионов в кристалле, что легко обнаруживается для многих оксидов при использовании ряда методов исследования, таких как регистрация изотерм состав—давление, рентгеноструктурный анализ, нейтронография, измерение электропроводности, абсорбционная спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области (центры окрашивания) [131] и мёссбауэровская (гамма-резонансная) спектроскопия [135].

Если давление O_2 над кристаллическим оксидом возрастает, активность оксид-ионов в твердой фазе может увеличиваться за счет размещения дополнительных ионов O^{2-} в междоузлиях кристаллической решетки, например:

$$UO_2 + {}^x\!/_2O_2 \xrightarrow{1150\,°C} UO_{2+x} \quad 0 < x < 0{,}25$$

Электроны, которые обеспечивают восстановление ${}^1\!/_2O_2$ до O^{2-}, приходят от отдельных катионов, которые при этом переходят в более высокую степень окисления (окисляются). С другой стороны, если подходящие междоузлия оказываются недоступны, избыток O^{2-}-ионов может достраивать кристаллическую решетку и вызывать возникновение катионных вакансий, которые диффундируют вглубь кристалла, например:

$$(1 - {}^x\!/_2)Cu_2O + {}^x\!/_4O_2 \longrightarrow Cu_{2-x}O$$

В этом случае необходимые электроны поступают от $2Cu^I$, которые превращаются в $2Cu^{II}$.

Наоборот, если давление кислорода над кристаллом падает ниже равновесного значения для

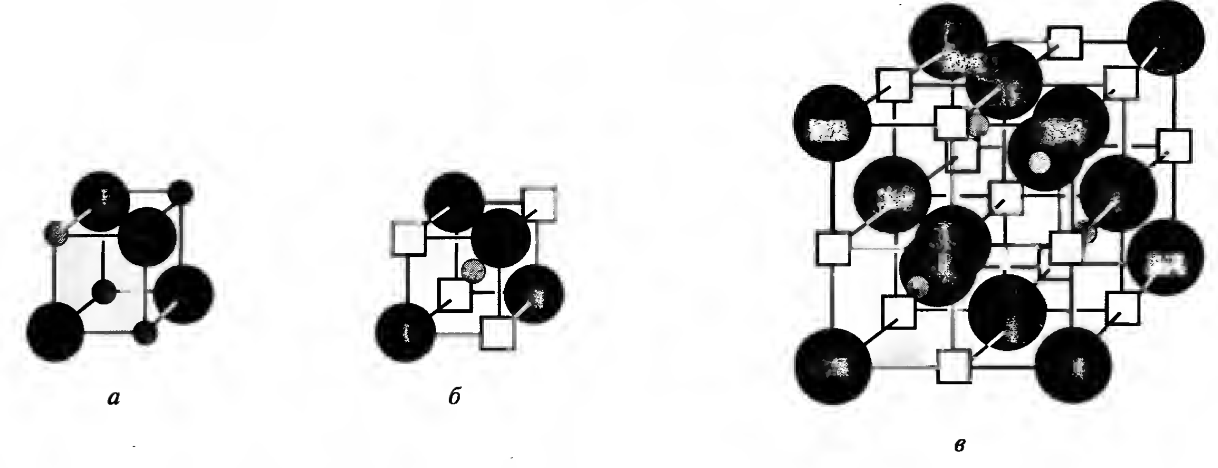


Рис. 14.19. Схематическое изображение дефектных кластеров в $Fe_{1-x}O$. Обычная структура типа NaCl (*а*): Fe^{II} (маленькие светлые кружки) и O^{-II} (крупные темные кружки) чередуются в вершинах куба. В кластере 4 : 1 (*б*) четыре октаэдрические позиции Fe^{II} остались вакантными и один ион Fe^{III} (серый) занимает центр куба, он тетраэдрически координирован четырьмя O^{-II}. Более крупный кластер 13 : 4 (*в*): все анионные позиции заняты, 13 октаэдрических позиций Fe^{II} вакантны, а четыре Fe^{III} занимают тетраэдрически расположенные центры кубов

стехиометрического состава соединения, кислород «испаряется» из кристаллической решетки, оставляя избыточное количество ионов металла или ионов с меньшей степенью окисления в междоузлиях, например:

$$(1+x)ZnO \longrightarrow Zn_{1+x}O + {}^{x}/_{2}O_2$$

Спектры поглощения этой нестехиометрической фазы дают объяснение ранее широко применявшемуся способу качественного анализа на оксид цинка: «желтый при нагревании, белый на холоду». С другой стороны, анионные позиции могут остаться вакантными, например:

$$TiO \longrightarrow TiO_{1-x} + {}^{x}/_{2}O_2$$

В обоих случаях средняя степень окисления металла понижается. Важно отметить, что во всех этих примерах получаемое нестехиометрическое соединение представляет собой гомогенную фазу, термодинамически устойчивую в соответствующих условиях.

Иногда дефекты не случайным образом распределяются внутри решетки, а образуют кластеры. Классический пример — оксид железа(II), для которого состав FeO нестабилен при комнатной температуре; существует $Fe_{1-x}O$ ($0,05 < x < 0,12$). Кристаллическая решетка типа NaCl содержит значительное число вакантных позиций Fe^{II}, которые склонны образовывать кластеры, так что Fe^{III} может занимать тетраэдрические позиции внутри решетки, как это схематически показано на рис. 14.19. Такое образование кластеров иногда является зародышем новой фазы, в которой «вакантные» места удаляются посредством упорядочения с образованием нового структурного типа. Например, PrO_{2-x} образует разупорядоченную нестехиометрическую фазу ($0 < x < 0,25$) при 1000 °C, но при более низких температурах (400–700 °C) ее замещает ряд промежуточных фаз с очень узкими (и не перекрывающимися) пределами изменения состава, с общей формулой Pr_nO_{2n-2}, $n = 4$, 7, 9, 10, 11, 12 и ∞ (показано на рис. 14.20 и в табл. 14.15). Сейчас неопровержимо доказано, что кислородные вакансии в этой и других таких решетках, родственных флюориту, не существуют изолированно, но присутствуют в виде октаэдрических «координационных дефектов» состава $[M_2^{III}M_{1,5}^{IV}\square O_6]$. Структурообразующая топология этих координационных дефектов и их роль в формировании более протяженных дефектов были блестяще рассмотрены в работах [136].

Таблица 14.15. Промежуточные фазы, образующиеся посредством упорядочения дефектов в системе празеодим–кислород

n	Формула Pr_nO_{2n-2}	Значение y в PrO_y	Пределы нестехиометрии y при t, °C	t, °C
4	Pr_2O_3	1,500	1,500–1,503	1000
7	Pr_7O_{12}	1,714	1,713–1,719	700
9	Pr_9O_{16}	1,778	1,776–1,778	500
10	Pr_5O_9	1,800	1,799–1,801	450
11	$Pr_{11}O_{20}$	1,818	1,817–1,820	430
12	Pr_6O_{11}	1,833	1,831–1,836	400
∞	PrO_2	2,000	1,999–2,000	400
			1,75–2,00	1000

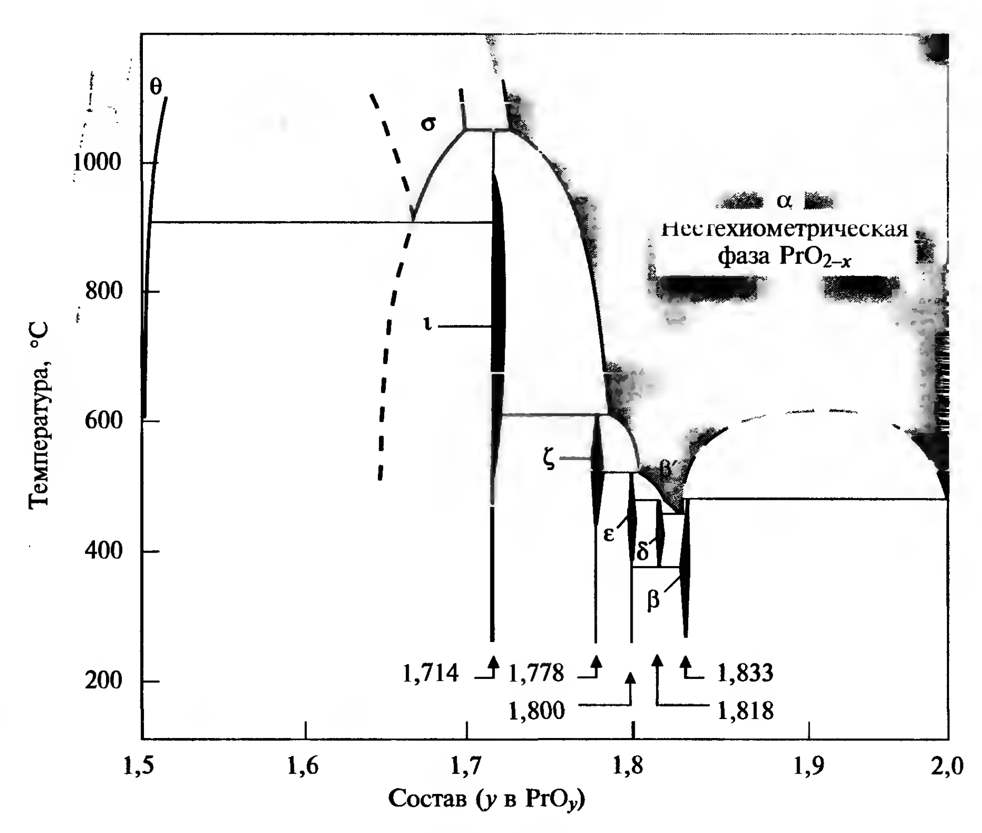


Рис. 14.20. Фрагмент фазовой диаграммы системы Pr–O; показана область нестехиометрической фазы α-PrO_{2-x} при высоких температурах (заштрихована) и ряд фаз Pr_nO_{2n-2} при более низких температурах

Кислород (оксидные ионы) в кристаллической решетке может быть постепенно удален при замещении октаэдрических фрагментов $\{MO_6\}$, связанных вершинами, такими же октаэдрическими группами, сочлененными по ребрам. Геометрические принципы, лежащие в основе образования таких рядов фаз, в настоящее время хорошо изучены, но многие детали механизма их образования пока не установлены. Типичные примеры — ряд рутила Ti_nO_{2n-1} ($n = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, \infty$) между $TiO_{1,75}$ и TiO_2 и ряд ReO_3 M_nO_{3n-1}, который включает 6 фаз с $n = 8, 9, 10, 11, 12$ и 14 в узком интервале составов от $MO_{2,875}$ до $MO_{2,929}$ (M = Mo или W).

Нестехиометрические оксидные фазы имеют большое значение в полупроводниковой технике, гетерогенном катализе и важны для понимания фотоэлектрических, термоэлектрических, магнитных и диффузионных свойств твердых веществ. Они используются в термисторах, фотоэлектрических ячейках, выпрямителях электрического тока, транзисторах, фосфóрах, люминесцентных материалах и компьютерных компонентах (ферриты и пр.). Они имеют решающее значение в реакциях на поверхности электродов, действии аккумуляторных батарей, потускнении и коррозии металлов и многих процессов, важных для катализа [131–134].

Литература

1 J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 1, pp. 344–351, Longmans, Green, 1922. История открытия кислорода.

2 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, 6th edn., pp. 209–223, Journal of Chemical Education, Easton, Pa, 1956. (Кислород).

3 J.R. Partington, *A History of Chemistry*, Vol. 3, Macmillan, London, 1962; Шееле и открытие кислорода (с. 219–22); Пристли и открытие кислорода (с. 256–263); Лавуазье и повторное открытие кислорода (с. 402–410).

4 *Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8th edn., pp. 1–82. "Sauerstoff" System No. 3, Vol. 1, Verlag Chemie, 1943. (История).

5 A.L. Lavoisier, *La Traite Elementaire de Chimie*, Paris, 1789, перевод на англ. R. Kerr, *Elements of Chemistry*, London, 1790; facsimile reprint by Dover Publications, Inc., New York, 1965.

6 J.C.G. Walker, *Evolution of the Atmosphere*, pp. 318, Macmillan, New York, 1977.

7 R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 2nd edn. Oxford Univ. Press, Oxford, 1991, 456 pp. (См. главу 9).

8 R. Govindgee, *Photosynthesis, McGraw Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 4th edn., Vol. 10, pp. 200–210, 1977.

9 P. Cloud, A. Gibor, *The oxygen cycle*. Article 4 in *Chemistry in the Environment*, pp. 31–41, Readings from Scientific American, W.H. Freeman, San Francisco, 1973.

10 P. Brimblecombe, *Air Composition and Chemistry*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1986, 224 pp.

11 W.J. Grant, S.L. Redfearn, Industrial Gases, in R. Thompson (ed.), *The Modem Inorganic Chemicals Industry,* pp. 273–301. Chem. Soc. Special Publ. No. 31, 1978.
12 I.D. Dostrovsky, D. Samuel, in R.H. Herber (ed.). *Inorganic Isotopic Syntheses,* Chap. 5, pp. 119–142, Benjamin, New York, 1962.
13 C. Roger, N. Sheppard, C. McFarlane, W. McFarlane, Chap. 12A in R.H. Harris, B.E. Mann (eds.), *NMR and the Periodic Table,* pp. 383–400, Academic Press, London, 1978. H.C.E. McFarlane, W. McFarlane, in J. Mason (ed.), *Multinuclear NMR,* Plenum Press, New York, 1987, pp. 403–416.
14 F. Alder, F.C. Yu, *Phys. Rev.*, **81**, 1067–1068 (1951).
15 H.E. Weaver, B.M. Tolbert, R.C. Laforce, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1956–1957 (1955).
16 W.G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3544–3545 (1977).
17 R.L. Kump, L.J. Todd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 292–293 (1980).
18 R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751–767 (1976).
19 E.A. Ogryzlo, Why liquid oxygen is blue, *J. Chem. Educ.*, **42**, 647–648 (1965).
20 M. Horvath, L. Bilitzky, J. Hottner (eds.). *Ozone,* Elsevier, Amsterdam, 1985, 350 pp.
21 M.J. Molina, F.S. Rowland, *Nature,* **249**, 810–812 (1974). (Удостоены в 1995 г. Нобелевской премии по химии вместе с П. Крутценом.)
22 J.C. Farman, B.G. Gardiner, J.D. Shanklin, *Nature,* **315**, 207–210 (1985).
23 D.G. Cogan, *Stones in a Glass House: CFCs and Ozone Depletion, Investor Responsibility Research Center Inc.,* Washington, DC, 1988, 147 pp.
24 Arjun Makhijani, Annie Makhijani, A. Bickel, *Saving our Skins: Technical Potential, Policies for the Elimination of Ozone-Depleting Compounds,* Environmental Policy Institute, Institute for Energy, Environmental Research, Washington, DC, 1988, 167 pp.
25 R.P. Wayne, *Proc. Royal Institution,* **61**, 13–49 (1989).
26 M.J. Molina, L.T. Molina, Chap. 2 in D.A. Dunnette, R.J. O'Brien (eds.). *The Science of Global Change: The Impact of Human, Activities on the Environment,* ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1992, pp. 24–35.
27 P.S. Zurer, *Chem. and Eng. News,* May 24, 1993, pp. 8–18.
28 И.А. Казарновский, Г.П. Никольский, Т.А. Аблецова, Доклады АН СССР, **64**, 69–72 (1949).
29 H. Lueken, M. Deussen, M. Jansen, W. Hesse, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 179–186 (1981).
30 L.V. Azarov, I. Corvin, *Proc. Natl. Acad. Sci. (US),* **49**, 1–5 (1963). M. Jansen, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **560**, 47–54 (1988).
31 W. Hesse, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1341–1342 (1988). См. также W. Assenmacher, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 431–434 (1995) (новейшие сведения о ионных озонидах $[PMe_4]O_3$ и $[AsMe_4]O_3$).
32 P.S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry,* Vol. 1, Olefinic Compounds, Academic Press, New York, 1978, 272 pp.; Vol. 2, Nonolefinic Compounds, 1982, 496 pp. S.D. Razumovski, G.E. Zaikov, *Ozone and Its Reactions with Organic Compounds,* Elsevier, Amsterdam, 1984, 404 pp.
33 R. Criegee, *Rec. Chem. Prog.*, **18**, 111–120 (1957). *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **14**, 745–752 (1975).
34 R.L. Kuczkowski, *Chem. Soc. Revs.*, **21**, 79–83 (1992).
35 J.Z. Gillies, C.W. Gillies, R.D. Suenram, F.J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1991–1999 (1988).
36 J. Lauterwein, K. Griesbaum, P. Krieger-Beck, V. Ball, K. Schlindwein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 816–817 (1991).
37 J. Katz (ed.). *Ozone and Chlorine Dioxide Technology for Disinfection of Drinking Water,* Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1980, 659 pp. R.G. Rice, M.E. Browning, *Ozone Treatment of Industrial Wastewater,* Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1981, 371 pp.
38 J.A. Wojtowicz, Ozone, *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th edn., **17**, 953–995. Wiley, New York, 1996.
39 C. Glidewell, D.C. Liles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **682** (1977).
40 E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6973–6978 (1984).
41 F. Bottomley, D.F. Drummond, D.E. Paez, P.S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1752–1753 (1986).
42 C.K. Schauer, D.F. Shriver, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 255–256 (1987).
43 V. McKee, S.S. Tandon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 385–387 (1988). См. также K.P. McKillop, S.M. Nelson, J. Nelson, V. McKee, *ibid.*, 387–389 (1988).
44 D.C. Bradley, H. Chudzynska, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse, M.A. Mazid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1258–1259 (1988).
45 K.G. Caulton, M.H. Chisholm, S.R. Drake, K. Folting, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1349–1351 (1990).
46 K.G. Caulton, M.H. Chisholm, S.R. Drake, J.C. Huffman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1498–1499 (1990).
47 T.G. Spiro (ed.), *Metal Ion Activation of Dioxygen,* Wiley, New York, 1980, 247 pp.
48 B. Ranby, J.F. Rabek (eds.) *Singlet Oxygen: Reactions with Organic Compounds and Polymers,* Wiley, Chichester, 1978, 331 pp.
49 A.A. Primer, *Chem. Rev.*, **79**, 359–387 (1979).
50 H.H. Wasserman, R.W. Murray (eds.), *Singlet Oxygen,* Academic Press, New York, 1979, 688 pp.
51 A.A. Frimer (ed.), *Singlet* O_2, Vol. 1, 236 pp. Vol. 2, 284 pp.; Vol. 3, 269 pp.; Vol. 4, 208 pp.; CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985.
52 L. Vaska, *Science,* **140**, 809–10 (1963).
53 J.A. Connor, E. A.V. Ebsworth, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6**, 279–381 (1964).
54 V.J. Choy, C.J.O'Connor, *Coord. Chem. Rev.*, **9**, 145–170 (1972/3).
55 J.S. Valentine, *Chem. Revs.*, **73**, 235–245 (1973).
56 M.J. Nolte, E. Singleton, M. Laing, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6396–6400 (1975). Важная статья, показывающая, как даже при тщательном рентгеноструктурном исследовании монокристаллов возникают ошибки, ведущие к неверным выводам.
57 R.W. Erskine, B.O. Field, *Struct. Bond.*, **28**, 1–50 (1976).
58 J.P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 265–272 (1977).
59 B.P. Lever, H.B. Gray, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 348–355 (1978).
60 R.D. Jones, D.A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Revs.*, **79**, 139–179(1979).
61 B.P. Lever, G.A. Ozin, H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, **19**, 1823–1824 (1980).
62 T.G. Spiro (ed.). *Metal Ion Activation of Dioxygen,* Wiley-Interscience, New York, 1980, 247 pp.
63 A.E. Martell, D.T. Sawyer (eds.), *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals,* Plenum, New York, 1988, 341 pp.
64 T. Vanngard (ed.), *Biophysical Chemistry of Dioxygen Reactions in Respiration and Photosynthesis.* Cambridge Univ. Press, New York, 1988, 131 pp.
65 L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 175–183 (1976).

66 D.C. Hrncir, R.D. Rogers, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4277–4278 (1981). see also P. Fantucci, G. Pacchioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 355–360 (1987).
67 W.P. Schaeffer, B.T. Huffi, M.G. Kurilla, S.E. Ealick, *Inorg. Chem.*, **19**, 340–344 (1980).
68 S.J. LaPlaca, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2581–2586 (1965).
69 M.J. Bennett, P.B. Donaldson, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3307–3308 (1971).
70 C.D. Cook, P.-T. Cheng, S.C. Nyburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2123 (1969).
71 J.H. Timmons, R.H. Niswander, A. Clearfield, A.E. Martell, *Inorg. Chem.*, **18**, 2977–2982 (1979).
72 C.J. Cardin, D.J. Cardin, M.M. Devereux, Maire A. Convery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1461–1462 (1990).
73 Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, M.B. Hurst-house, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1166–1172 (1977).
74 S. Drago, T. Beugelsduk, J.A. Breese, J.P. Cannady, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5374–5382 (1978).
75 S. Sakaki, K. Hori, A. Ohyoshi, *Inorg. Chem.*, **17**, 3183–3188 (1978).
75a W.B. Tolman et al. *Science*, **271**, 1397–1400 (1996).
76 E.-I. Ochiai, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1503–1509 (1975). См. также: *Oxygen and Life: Second BOC Priestley Conference*, Roy. Soc. Chem. Special Publ. No. 39, London, 1981, 224 pp.
77 Библия, Бытие, Гл. 1, ст. 1–10.
78 Библия, Бытие, Гл. 6–8.
79 Библия, Евангелие от Св. Матфея, Гл. 3; Св. Марка, Гл. 1; Св. Луки, Гл. 3, Св. Иоанна, Гл. 1.
80 J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 1, Chap. 3. pp. 122–146, Longmans Green, London, 1922.
81 F. Franks, *Introduction — Water, the Unique Chemical*, Vol. 1, Chap. 1, of F. Franks (ed.). *Water, a Comprehensive Treatise in 7 Volumes*, Plenum Press, New York, 1972–1982. Continued as F. Franks (ed.), *Water Science Reviews* published by Cambridge University Press: Vol. 1, 1985 etc.
82 H. B.N. Hynes, *The Biology of Polluted Waters*, Liverpool Univ. Press, 4th impression 1973, 202 pp.
83 A.D. McKnight, P.K. Marstrand, T.C. Sinclair (eds.), *Environmental Pollution Control*, Chap. 5: Pollution of inland waters; Chap. 6: The Law relating to pollution of inland waters; George, Allen and Unwin, London, 1974.
84 C.E. Warren, *Biology and Water Pollution Control*, Saunders, Philadelphia, 1971, 434 pp.
85 B. Commoner, The killing of a great lake, in *The 1968 World Book Year Book*, Field Enterprises Educ. Corp., 1968; Lake Irie water, Chap. 5 in *The Closing Circle*, London, Jonathan Cape, 1972. См. также: A. Nisbett, *New Scientist*, 23 March 1972, pp. 650–652, дискуссия с Б. Коммонером (B. Commoner): озеро Эри не умерло, но ему нанесен ущерб.
86 T.V. Arden, in R. Thompson (ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 69–105, Chemical Society Special Publication, No. 31, 1977.
87 *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th edn. (in English), *O: Water Desalting*, 1974, 339 pp.
88 *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th edn., *O: Water Desalting*, Supplenent, Vol. 1, 1979, 360 pp.
89 Библия, Исход, Гл. 15, ст. 22–25: «...Так Моисей повел сынов Израиля через Красное море и они шли через пустыню Сур. И они шли три дня в дикой местности и не нашли воды, пригодной для питья. И затем они пришли в Меру и не могли пить из источников Меры, потому что вода была горькой. ... И они роптали на Моисея: что мы будет пить? И Моисей вскричал к Господу. И Господь показал им лес, и они бросили ветки в воду, и вода стала сладкой».
90 J.D. Bernal, R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515–548 (1933).
91 P. Krindel, I. Eliezer, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 217–246 (1971).
92 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. — Т. 2, гл. 15, Вода и гидраты, с. 383–436. — М.: Мир, 1987.
93 A. Von Hippel, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 273–299 (1979).
94 E. Berecz, M. Balla-Achs, *Gas Hydrates*, Elsevier, Amsterdam, 1983, 343 pp.
94a F. Habashi, *Chem., Eng. News*, 8 Feb. 1982, pp. 46–58.
94б A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 1026–1040 (1985).
94в R.W. Shaw, T.B. Brill, A.A. Clifford, C.A. Eckert, E.U. Franck, *Chem. Eng. News*, 23 Dec. 1991, pp. 26–39.
95 E. Scholz, *Karl Fischer Titration Determination of Water*, Springer Verlag, Berlin, 1984, 150 pp.
96 G. Milazzo, S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*, p. 229, Wiley–Interscience, New York, 1978.
97 R.E. Kari, I.G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4539–4545 (1977).
98 P.A. Giguère, *J. Chem. Educ.*, **56**, 571–575 (1979).
99 G.D. Meteescu, G.M. Benedict, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3959–3960 (1979). См. также: G.A. Olah, G. K.S. Prakash, M. Barzaghi, K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1032–1035 (1986).
100 E. Kochanski, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7869–7873 (1985).
101 K.O. Christe, C.J. Schack, R.D. Wilson, *Inorg. Chem.*, **14**, 2224–2230 (1975). См. также: K.O. Christe, P. Charpin, E. Soulie, R. Bougon, J. Fawcett, D.R. Russell, *Inorg. Chem.*, **23**, 3756–3766 (1984).
102 A. Bino, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4150–4154 (1979). См. также: G.J. Kearley, H.A. Pressman, R. C.T. Slade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1801–1802 (1986).
103 D. Mootz, E.-J. Oellers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **559**, 27–39 (1988).
104 A. Bino, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 608–611 (1980).
105 R.A. Bell, G.G. Christoph, F.R. Fronczek, R.E. Marsh, *Science*, **190**, 151–152 (1975).
106 S. Wei, Z. Shi, A.W. Castleman, *J. Chem. Phys.*, **94**, 3268–3270 (1991).
107 J. Abu-Dari, K.N. Raymond, D.P. Freyberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3688–3689 (1979).
108 B.V. Deryagin, *Discussions Faraday Soc.*, **42**, 109–119 (1966). См. также Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, *Новые свойства жидкостей*. — М.: Наука, 1971.
109 Cherkin, *Nature*, **224**, 1293 (1969). См. также: *Nature*, **222**, 159–161 (1969).
110 B.V. Deryagin, N.V. Churaev, *Nature*, **244**, 430–431 (1973); B.V. Deryagin, *Recent Advances in Adhesion*, 1973, 23–31.
111 F. Percival, A.H. Johnstone, *Polywater—A Library Exercise for Chemistry Degree Students*, The Chemical Society, London, 1978, 24 pp. См. также: B.F. Powell, *J. Chem. Educ.*, **48**, 663–667 (1971). H. Freizer, *J. Chem. Educ.*, **49**, 445 (1972). F. Franks, *Polywater*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1981, 208 pp.
112 J.-M. Savariault, M.S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1298–1303 (1980).
113 W.T. Hess, Hydrogen Peroxide in *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Edn., Wiley, New York, Vol. 13, 961–995(1995).

114 В.А. Сарин, В.Я. Дударев, Т.А. Добрынина, В.Е. Заводник, *Кристаллография,* **24**, 824–825 (1979) и ссылки из этой работы.

115 K.O. Christe, W.W. Wilson, E.C. Curtis, *Inorg. Chem.,* **18**, 2578–2586 (1979).

116 O. Knop, P.A. Giguère, *Canad. J. Chem.,* **37**, 1794–1797 (1959).

117 E.H. McLaren, L. Helmholz, *J. Chem. Phys.,* **63**, 1279–1283 (1959).

118 R. Stromberg, *Arkiv Kemi,* **22**, 49–64 (1974).

119 N.-G. Vannerberg, *Prog. Inorg. Chem.,* **4**, 125–197 (1962).

120 T. Bremm, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **610**, 64–66 (1992).

121 J. Cerkovnik, B. Plesničar, *J. Am. Chem. Soc.,* **115**, 12169–12170 (1993).

122 E.A.V. Ebsworth, J.A. Connor, J.J. Turner, J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R.S. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry,* Vol. 2, Chap. 22, Section 5, pp. 747–771. Pergamon Press, Oxford, 1973.

123 E.H. Appelman, Nonexistent compounds: two case histories, *Acc. Chem. Res.,* **6**, 113–117 (1973).

124 R.A. de Marco, J.M. Shreeve, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.,* **16**, 109–176 (1974); J.M. Shreeve, *Endeavour* XXXV. No. 125, 79–82 (1976).

125 S.G. Phillips, R. J.P. Williams, *Inorganic Chemistry,* Vol. 1, Oxford University Press, Oxford, 1965; Section 14.1, см. также сс. 722–729 в [122].

126 L.S. Dent-Glasser, J.A. Duffr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* 2323–2328 (1987).

127 M.C. Ball, A.H. Norbury, *Physical Data for Inorganic Chemists,* Longmans, London, 1974, 175 pp. G.H. Aylward, T.J.V. Ffindlay, *SI Chemical Data,* 2nd edn., Wiley, Sydney, 1975, 136 pp.

128 R.V. Parish, *The Metallic Elements,* Longmans, London, 1977, 254 pp. (следует обратить особое внимание на с. 25–28, 40–44, 66–74, 128–133, 148–150, 168–177, 188–198).

129 R.D. Shannon, *Acta Cryst.,* **A32**, 751–767 (1976).

130 См. [92], т. 2, гл. 12, Простые оксиды металлов, с. 236–288; гл. 13, Сложные оксиды, с. 289–350.

131 N.N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry,* Chaps. 6, 7, pp. 111–181, Butter-worths, London, 1968.

132 J.M. Bevan, Chap. 49 in J.C. Bailar, H.J. Emelèus, R.S. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry,* Vol. 4, pp. 453–440, Pergamon Press, Oxford, 1973.

133 T. Sørensen, *Nonstoichiometric Oxides,* Academic Press, New York, 1981, 441 pp.

134 S. Trasatti, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides,* Elsevier, Amsterdam, Part A, 1980, 366 pp.; Part B, 1981, 336 pp.

135 N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy,* Chapman & Hall, London, 1971, 659 pp.

136 B.F. Hoskins, R.L. Martin, *Aust. J. Chem.* **48**, 709–739 (1995). R.L. Martin, *J. Chem.* Soc., *Dalton Trans.,* 3659–3670 (1997).

Оглавление